Einfluß der dynamischen Viskosität auf longitudinale Relaxationszeiten in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Messungen in binären und ternären Mischsystemen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Bernd Fröhlich
aus Düsseldorf

Bochum 1983

Einfluß der dynamischen Viskosität auf longitudinale Relaxationszeiten in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Messungen in binären und ternären Mischsystemen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Bernd Fröhlich

aus Düsseldorf

Bochum 1983

eingereicht am : 20. 9.1983
mündliche Prüfung am : 11.11.1983

Vorsitzender : Prof. Dr. W. Kutzelnigg
Referent : Prof. Dr. G. Bergmann
Korreferent : Prof. Dr. G. Snatzke

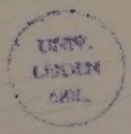
Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Juli 1977 bis September 1983 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich für seine hilfreichen Anregungen und seine großzügige Unterstützung bei der Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sowie von Sachmitteln.

Für viele hilfreiche Ratschläge sowie für zahlreiche praktische Hilfestellungen bedanke ich mich bei **Herrn Dr. W. Dietrich**.

Durch die sorgfältige Verfahrensweise bei der Präparation der Proben und bei den Messungen hat **Frau Irmgard Dröge** zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Allen meinen Kollegen, vor allen aber **Dr. Manfred Wiecken** und **Dr. Udo Günther**, danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und sachkundige Zusammenarbeit.



Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Ausgangsposition der Arbeit	4
2.1	Grundlagen und Literaturübersicht	4
2.1.1	Viskosimetrie : Beschreibung der bekannten Meßmethoden	4
2.1.2	T1-Relaxationszeitmessungen als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung	11
2.1.3	Korrelation Viskosität - dipolare Relaxationszeit	16
2.2	Problemstellung	18
3.	Entwicklung eines mikroprozessorgesteuerten Kugelfallviskosimeters für NMR-Rohre	20
3.1	Meßprinzip	20
3.2	Meßapparatur zur Bestimmung der dynamischen Viskosität	21
3.3	Modifizierung der Meßanordnung zur Viskositätsbestimmung nach Höppler	23
3.4	Der Mikroprozessor 8080A als zentrale Steuereinheit	26
3.4.1	Periphere Stellglieder und Meßstellen	26
3.4.1.1	Schrittmotoransteuerung	26
3.4.1.2	Temperaturmessung und Thermostatierung	29
3.4.1.3	Lichtschrankensteuerung	30
3.4.1.4	Zeitzähler	35
3.5	Beschreibung der erstellten Steuersoftware	35
3.5.1	Peripherie-Schnittstellen	35
3.5.2	Steuerprogramm	36
3.6	Auswahlkriterien für die Viskosimeterkugeln und die NMR-Rohre	41

Seite

4. Viskositätsmessungen 43
4.1 Probenvorbereitung 43
4.1.1 Anforderungen an das Probenmaterial 43
4.1.2 Probenpräparation 44
4.1.3 Optimierung der Geräteparameter und Vorbereitung der Messungen 47
4.2 Eichung : Berechnung der Kugelkonstanten 49
4.2.1 Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Kugelkonstanten 53
4.2.2 Eichung der Kugelkonstanten in unterschiedlichen Eichflüssigkeiten 56
4.3 Abschätzung des Fehlers der Kugelkonstanten 59
4.4 Messungen der Viskositäten von Toluol, Cyclopentanon, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan 64
4.5 Diskussion des entwickelten Meßverfahrens 69
4.6 Viskositätsmessungen an binären und ternären Gemischen 71

5. Temperaturabhängige NMR-T_1-Relaxationsexperimente an binären und ternären Gemischen 76
5.1 Temperierung der Probe 76
5.2 Meßanordnung und Auswerteverfahren 78
5.3 Temperaturabhängigkeit dipolarer und Spin-Rotations-Relaxationszeiten 83
5.3.1 Theorie und Literaturübersicht 83
5.3.2 Cyclopentanon: ^{13}C-Relaxationszeiten im Gemisch Cyclopentanon - Benzol-d6 85
5.3.3 Untersuchung des ternären Gemisches Cyclopentanon, Benzol-d6 und Nitrobenzol 92
5.3.4 Untersuchung des ternären Gemisches Cyclopentanon, Benzol-d6 und Phenol 94
5.4 Automatische Phasenkorrektur 97
5.4.1 Berechnung des Phasenwinkels von nichtüberlappenden NMR-Linien 99

Seite

5.4.2 Berechnung des Phasenfehlers nullter und erster Ordnung in NMR-Spektren 104
5.4.3 Softwareimplementation der Phasenkorrektur auf dem Minirechner ASPECT 2000 104
5.5 Anwendungen der automatische Phasenkorrektur 105
5.5.1 Phasenkorrektur angewendet auf ideale NMR-Spektren (nur Singuletts, keine Überlappungen) 107
5.5.2 Anwendung der automatischen Phasenkorrektur im ^{1}H-Routine-Betrieb 115
5.5.3 Anwendung der automatischen Phasenkorrektur auf das ^{13}C-Routine-NMR-Spektrum des 5-Cholesten-3-on 117

6. Diskussion der Meßergebnisse 121
6.1 Problematik der Viskositätsmessungen in Substanzgemischen 121
6.2 Berechnung der Aktivierungsenergien für den viskosen Prozeß 124
6.3 Diskussion der ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten des Cyclopentanon in viskoser Matrix 129
6.4 Berechnung der Aktivierungsenergien des Umorientierungsprozesses des Cyclopentanon in unter schiedlicher Matrix aus dipolaren und Spin-Rotations-Relaxationszeiten 132
6.5 Korrelation Viskosität - Relaxationszeit am Beispiel Cyclopentanon in unterschiedlichen Lösungsmitteln 137

7. Zusammenfassung 145

8. Literaturverzeichnis 148

9. Anhang 157

A Schaltunterlagen : Viskosimetersteuerung, Lichtschranken, Zeitzähler
Belegung des E/A-Portbausteines 8255 157

B1 FORTRAN-Quellprogramm AUSW 161

B2 Rechenvorschrift zur Berechnung der t-Werte 163

B3 Fehlerabschätzung : Dichte, Viskosität 164

C1 Verwendete Mischungen 166

C2 T_1-Meßwerte, berechnete T_{1dd}-Werte 167

C3 Flußschema "Automatische Phasenkorrektur" 171

C4 Phasenkorrektur Computer-Sitzungsprotokoll 174

1. Einleitung

Newton beschrieb bereits Ende des 17.Jahrhunderts den linearen Zusammenhang zwischen der inneren Reibung zweier aneinander grenzender Flüssigkeitsschichten und dem Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Flächen senkrecht zur Strömungsrichtung. Den Proportionalitätsfaktor bezeichnete er als den dynamischen Viskositätskoeffizienten .

Später formulierte Stokes die Abhängigkeit der inneren Reibung starrer Kugeln in Flüssigkeiten von der Viskosität. Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurde mit der Entwicklung geeigneter Apparaturen die Grundlage für systematische Viskositätsmessungen geschaffen.

Erst die Normung einiger Verfahren, die sich besonders bewährten, sowie die Definition der Maßeinheiten in den 50er Jahren und die damit einhergehende Festlegung der Meßvorschriften erleichterten den Vergleich von Viskositäten, die nach verschiedenen Methoden gemessen wurden.

Im allgemeinen dient die stark temperaturabhängige Viskosität zur Kennzeichnung technisch wichtiger Eigenschaften; andererseits wird sie auch zur Reinheitskontrolle herangezogen. Speziell das Scherverhalten von Mineralölen in Abhängigkeit von der Temperatur ist von großem Interesse für die Mineralölindustrie, die eine Klassifizierung unterschiedlicher Ölfraktionen nach Viskositäten benutzt.

Auch heute noch treten Probleme bei Viskositätsmessungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse auf. Häufig differieren in verschiedenen Tabellenwerken verzeichnete Viskositäten erheblich untereinander, obwohl deren Messungen unter im Prinzip identischen Bedingungen erfolgte.

Im mikroskopischen Bereich liefert die Viskosität Aufschlüsse über translatorische und rotatorische Molekülbewe-

gungen.

Aus dielektrisch gemessenen Relaxationszeiten und der mikroskopischen Viskosität sind Daten der mikroskopischen Reibung von Rotationsbewegungen von Molekülen zugänglich, die zur Berechnung von Rotationskorrelationszeiten notwendig sind.

Neben Messungen von dielektrischen Relaxationszeiten zur Erfassung von molekularen Bewegungsvorgängen hat auch die hochauflösende Kernmagnetische-Resonanzspektroskopie (NMR) in den letzten zwei Jahrzehnten einen hohen Stellenwert in der Analyse von Molekülbewegungen in Lösungen angenommen. Das anfänglich nach der Entdeckung des Kernresonanzeffektes wegen des großen apparativen Aufwandes nur selten angewandte Verfahren erlebte seinen Durchbruch Ende der 60er Jahre erst durch die Entwicklung der Puls-Fourier-Transform-Methode (FT-NMR) in Verbindung mit dem Einsatz leistungsfähiger Rechner.

Die Vorteile der FT-NMR gegenüber den bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Frequenz-Sweep- bzw. Feld-Sweep-Verfahren sind erheblich :

- gleichzeitige Anregung aller Energieübergänge im Resonanzfrequenzintervall der betrachteten Kernsorte
- problemlose Spektrenakkumulation
- keine meßtechnisch bedingten Signalverfälschungen ("Wiggles")
- Zeitersparnis

Außer den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten liefert die FT-NMR dem Chemiker Informationen über das Relaxationsverhalten des untersuchten Spinsystems. Die Zeitkonstanten der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation T_1 und T_2 werden aus Experimenten mit Rf-Impulssequenzen gewonnen, die dem jeweiligen Problem angepaßt sind. Die Spin-Gitter-Relaxation erfolgt allgemein über vier Mechanismen.

Bei ^{13}C-T_1-Messungen unter Protonenentkopplung dominieren die Spin-Rotations- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungs-Mechanismen.

Aus Messungen der Kern-Overhauser-Erhöhung und der Relaxationszeit T_1 können deren Einzelbeiträge zur Gesamtrelaxation bestimmt werden. Dipolare Relaxationszeiten T_{1dd} und Viskositäten sind über die effektive molekulare Korrelationszeit τ_c, der mittleren Zeit zwischen zwei Molekülreorientierungen, miteinander verknüpft.

Aus temperaturabhängigen Relaxationszeit- und Viskositätsmessungen lassen sich somit Rückschlüsse auf Struktur und Bewegung gelöster Moleküle ziehen.

2. Ausgangsposition dieser Arbeit

2.1 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1.1 Viskosimetrie : Beschreibung der bekannten Meßmethoden

Die Viskosität als Maß für die Zähigkeit von Flüssigkeiten wurde bereits 1687 von Newton eingeführt. Für den Fall, daß zwei parallele Platten, zwischen denen sich eine Flüssigkeit mit isotroper Molekülgestalt befindet (z.B. fast alle niedermolekularen organischen Lösungsmittel), mit konstanter Geschwindigkeit gegeneinander verschoben werden, postulierte Newton eine Proportionalität zwischen der inneren Reibung oder Scherspannung und einem Geschwindigkeitsgradienten dv/dx. Dieser Gradient stellt sich senkrecht zur Strömungsrichtung zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten ein.

Es gilt die Beziehung (Gl. 2.1)

$$\tau = \eta \cdot dv/dx \qquad (2.1)$$

(τ : Scherspannung, dv/dx : Geschwindigkeitsgradient)

Der Proportionalitätsfaktor η ist die makroskopische dynamische Viskosität mit der Dimension

$$1 \text{ Poise} = 100 \text{ cP} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$$

Das bei vielen Strömungsvorgängen auftretenden Verhältnis der dynamischen Viskosität zur Dichte ρ wurde zuerst von Maxwell (1) als kinematische Viskosität ν bezeichnet.

$$\nu = \eta / \rho$$

$$1 \text{ Stokes} = 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Die erhebliche Temperaturabhängigkeit der Viskosität (V-T-Verhalten) ist von vielen Arbeitsgruppen untersucht worden (2,3,4). Allgemein nimmt die Viskosität von Flüssigkeiten - konträr zu der von Gasen - mit steigender Temperatur ab. Ein Vergleich der vielfältigen theoretischen, semiempirischen und empirischen V-T-Gleichungen wurde von Melsheimer und Langner (5) durchgeführt. Hiernach ist im Temperaturbereich von 50 bis 150 °C eine Beschreibung des V-T-Verhaltens mit einer dreiparametrigen Funktion der Form (Gl. 2.2)

$$\eta = A \cdot \exp(B/(T-T_o)) \qquad (2.2)$$

(A, B, T_o : Konstanten)

ausreichend, wogegen bei tieferen Temperaturen die von Dienes (6) und Macedo (7) vorgeschlagene Gl. 2.3 bessere Ergebnisse liefert.

$$\eta = A \cdot \exp\,(U/R(T-T_o) + E/RT) \qquad (2.3)$$

(A, U, E, T_o : Konstanten, R : Gaskonstante)

Besonders wichtig für die Darstellung der V-T-Abhängigkeit von Mineralölen ist die von Walther (8) aufgestellte Gl. 2.4

$$\lg \lg (\nu + c) = K - m \cdot \lg T \qquad (2.4)$$

(c, K, m : Konstanten)

Trägt man lg lg (ν + c) gegen log T auf, so läßt sich aus zwei Meßpunkten eine V-T-Gerade in ein Diagramm einzeichnen. In der Mineralölindustrie bedient man sich häufig des genormten Auftragungsverfahrens von Walther und Ubbelohde (9), um direkt das Scherverhalten von Ölen und Schmiermitteln bei unterschiedlichen Temperaturen zu ermitteln.

Die Bestimmung von Kennzahlen, die die Bewertung des V-T-Verhaltens verschiedener Öle relativ zueinander ermöglichen, ist von verschiedenen Autoren beschrieben worden (10,11). Als Maß für die Steilheit der V-T-Kurve wird nach der Waltherschen Gleichung (Gl. 2.4) die Richtungskonstante m angegeben.

Aus der Auftragung von Ubbelohde-Walther läßt sich die Viskositätspolhöhe (VP) ermitteln, die das V-T-Verhalten eines Öles kennzeichnet. Eine weitere wichtige Kennzahl ist der Viskositätsindex (VI), ein Zahlenwert, der das V-T-Verhalten eines Öles unbekannter Herkunft in Relation stellt zu dem V-T-Verhalten von zwei Ölen mit niedrigem bzw. hohem Temperaturkoeffizienten.

Einige Vorschläge zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität (V-P-Verhalten) wurden von Kuss (13) und Hauser (14) gegeben, wozu Molvolumen und Molekülgestalt des untersuchten Moleküles bekannt sein müssen. Die V-P-Abhängigkeit einer Substanz ist in den meisten Fällen jedoch von geringerer Bedeutung als das V-T-Verhalten.

Das am häufigsten verwendete Verfahren zur Bestimmung der Viskosität ist die Messung der Ausströmzeit eines definierten Flüssigkeitsvolumens durch eine Kapillare bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck (Kapillar-Viskosimeter). Die meisten Kapillar-Viskosimeter (Ubbelohde, Cannon-Fenske, British Standard U-Tube, Vogel-Ossag) lassen sich auf die Grundform von Ostwald zurückführen (15). Mit diesen Viskosimetern ist nur eine exakte Viskositätsbestimmung an Newtonschen Flüssigkeiten möglich. Das sind Flüssigkeiten, in denen ein linearer Zusammenhang zwischen der Schubspannung und dem Geschwindigkeitsgradienten dv/dx (s. Gl. 2.1) besteht.

Flüssigkeiten, die dieses Verhalten nicht aufweisen, werden unter dem Oberbegriff Nicht-Newtonsche-Flüssigkeiten zusammengefaßt. Man unterscheidet hier zwischen dilatanten

und strukturviskosen Flüssigkeiten sowie Bingham-Körpern (16). Die Viskositäten dieser Nicht-Newtonschen- oder auch Rheologischen-Flüssigkeiten werden mit Rotations-, Band- oder Schall-Viskosimetern (Ultra-Viscoson) bestimmt (12).

Für die Kapillar-Viskosimetrie (Newtonsche Flüssigkeiten) gilt unter der Voraussetzung, daß in der Kapillare laminare Strömung vorliegt und die an der Wand haftende Flüssigkeit als ruhend betrachtet werden kann, das Hagen-Poiseuillesche Gesetz (Gl. 2.5)

$$\eta = \frac{r^4 \cdot t \cdot \Delta p \cdot \pi}{8 \cdot V \cdot l} - \frac{m \cdot V \cdot \rho}{8 l \cdot t \cdot \pi} \qquad (2.5)$$

(r : Kapillarradius, Δp : Druckdifferenz Einlauf - Auslauf,
t : Durchflußzeit, V : Durchflußvolumen, l : Kapillarlänge,
ρ : Dichte der Substanz, m : empirischer Faktor (1 - 1.15))

Das zweite Glied dieser Gleichung beinhaltet die Hagenbach-Korrektur, eine Energiekorrektur, die die Geometrie des Kapillareinein- und -auslaufes und Länge der Kapillare und somit die Druckabweichung vom Idealfall berücksichtigt (17).

Messungen der Viskosität nach der Kugelfallmethode wurden zuerst von Ladenburg (18) ausgeführt, der die Theorie des konzentrischen Falles von Kugeln im Hohlzylinder vom Stokes'schen Widerstandsgesetz für langsame Bewegung von Kugeln in Flüssigkeiten ableitete (Gl. 2.6).

$$R = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \qquad (2.6)$$

mit R : Reibungswiderstand, u : Sinkgeschwindigkeit,
r : Kugelradius

Wenn nach einer kurzen Beschleunigung der fallenden Kugel die Sinkgeschwindigkeit einen konstanten Wert er-

reicht hat, so ist die Reibungskraft R gleich der auf die Kugel wirkende Schwerkraft. Nach Stokes gilt nun Gl. 2.7

$$4/3\ \pi \cdot g \cdot r^3 \cdot (\rho_K - \rho_{Fl}) = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \qquad (2.7)$$

ρ_K : Dichte des Kugelmaterials, ρ_{Fl} : Dichte der Flüssigkeit
g : Gravitationskonstante

Nach Umformung und Hinzufügen eines Korrekturgliedes, das die nicht mehr unendliche Ausdehnung des Flüssigkeitsraumes erfaßt, erhielt Ladenburg Gl. 2.8 für die Sinkgeschwindigkeit u einer Kugel

$$u = \frac{1}{18} \cdot \frac{(\rho_k - \rho_{fl})\, g\, r^4}{\eta \cdot (1 + 2.4 \frac{r}{R})} \qquad (2.8)$$

r : Kugelradius, R : Rohrradius, $r/R < 0.6$

Werden die Radien r bzw. R derart verändert, daß der Quotient $r/R > 0.6$ wird, handelt es sich nicht mehr um den konzentrischen Fall einer Kugel im Hohlzylinder. Nun muß

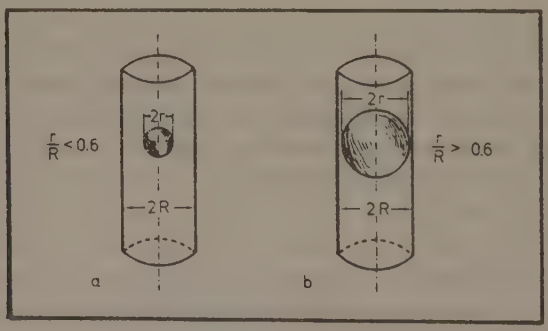


Abb. 2.1 Fallende Kugeln im Hohlzylinder :
a) $r/R < 0.6$
b) $r/R > 0.6$
(Erläuterungen siehe Text)

der Fall einer Strömung durch einen Ringspalt behandelt werden. In Abb. 2.1a bzw. 2.1b werden die beiden unterschiedlichen Möglichkeiten dargestellt.

Das Problem der Strömung einer Flüssigkeit durch einen Ringspalt untersuchte Höppler (19) in einer Versuchsanordnung, in der das Fallrohr aus der vertikalen Stellung um einen bestimmten Winkel (10^{o}) ausgelenkt werden konnte. Damit wurde der Kugel eine definierte Bahn vorgeschrieben. Nun mußte das Verhältnis r/R auf Werte $0.6 < r/R < 1.0$ gesteigert werden. Für die Berechnung der Viskosität gab Höppler mit Gl. 2.9 eine empirische Formel an, die im wesentlichen der Stokesschen Gleichung 2.7 entspricht (20).

$$\eta = K \cdot t \cdot (\rho_K - \rho_{Fl}) \qquad (2.9)$$

t : Kugelfallzeit, K : empirisch ermittelte Kugelkonstante

Die Kugelkonstante K beinhaltet die Parameter g, r und u aus Gl. 2.7, die in diesem Verfahren nicht einzeln bestimmt werden können.

Eine ähnliche, ebenfalls empirische Beziehung stellte Flowers (21) mit Gl. 2.10 auf

$$\eta = c/u \cdot (\rho_K - \rho_{Fl}) \qquad (2.10)$$

worin c eine Kugelkonstante und u die Fallgeschwindigkeit bedeuten. Versuche, die Kugelkonstante theoretisch zu bestimmen (22), schlugen fehl oder führten nur in einigen Spezialfällen zum Erfolg (23).

Wobser (24) erweiterte Gl. 2.9 um einen Faktor, der den Neigungswinkel α des Fallrohres berücksichtigt.

$$\eta = K \cdot t \cdot (\rho_K - \rho_{Fl}) \cdot \cos \alpha \qquad (2.11)$$

Sofern die Strömung im Ringspalt laminar ist, muß für eine Flüssigkeit mit definierter Viskosität bei gegebener Temperatur gelten

$$t \cdot \cos \alpha = \text{const}$$

Hubbard und Brown (25) geben für den Wechsel von einer Strömungsform zur anderen (laminar - turbulent) eine kritische Reynoldszahl von 10 - 25 an. Die Reynoldszahl Re wird nach Gl. 2.12 ermittelt.

$$Re = u \cdot \varepsilon \cdot \rho / \eta \qquad (2.12)$$

u : Strömungsgeschwindigkeit im Ringspalt,
ε : Differenz innerer Durchmesser Fallrohr - äußerer Durchmesser Kugel

Ist die Strömung im Ringspalt turbulent, werden die berechneten Viskositäten verfälscht.

In einer weiterführenden Untersuchung versuchte Günkel, die Dichte einer Flüssigkeit mit der Kugelfallmethode zu bestimmen (26). Er verwendete in den Fallzeitmessungen gleichzeitig zwei Kugeln unterschiedlichen Materials. Unter der Voraussetzung, daß die Dichten ρ_{K1} und ρ_{K2} der Kugelmaterialien bekannt sind und die Kugelkonstanten K_{K1} und K_{K2} durch Eichung ermittelt wurden, formulierte er die Gl. 2.13 für die gesuchte Dichte ρ_x

$$\rho_x = \frac{\frac{K_{K2} \cdot t_2}{K_{K1} \cdot t_1} \cdot \rho_{K2} - \rho_{K1}}{\frac{K_{K2} \cdot t_2}{K_{K1} \cdot t_1} - 1} \qquad (2.13)$$

t_1, t_2 : Fallzeiten der Kugeln 1 bzw. 2

Die schlechte Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens zur Dichtebestimmung erklärte Günkel mit apparativen Unzulänglichkeiten und der Verwendung von nicht geeigneten Kugelkombinationen (Glas - Stahl).

2.1.2 T_1-Relaxationszeitmessungen als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung

Im Kernresonanzexperiment ändert sich durch das Einstrahlen einer geeigneten Resonanzfrequenz ν_0 in das Spinsystem die aus der Boltzmann-Verteilung resultierende Überschußmagnetisierung $\vec{M}_z$ in Richtung der Achse des äußeren Magnetfeldes H_0 (z-Achse). Wird das System nach der Störung sich selbst überlassen, so strebt der Magnetisierungsvektor $\vec{M}_z$ wieder dem Gleichgewichtswert $\vec{M}_0$ zu.

Die zeitliche Änderung von $\vec{M}_z$ nach einer Störung wird durch Gl. 2.14 beschrieben (27).

$$d\vec{M}_z/dt = -(\vec{M}_z - \vec{M}_0)/T_1 \qquad (2.14)$$

Die Zeitkonstante T_1 dieses Vorganges, die Spin-Gitter-Relaxationszeit, ist die Zeit, nach der die Magnetisierung $\vec{M}_z$ auf 1/e der Differenz zwischen den Magnetisierungen zur Zeit $t = 0$ und $t = \infty$ angewachsen ist.

Durch Wechselwirkung der Kernmagnetvektoren mit lokalen fluktuierenden Feldern, deren Frequenz im Bereich der Larmor-Frequenz ν_0 der betrachteten Kernsorte liegen muß, wird Anregungsenergie an die Umgebung (benachbarte Moleküle, Lösungsmittel) abgegeben.

Die wesentlichen Mechanismen, die Beiträge zur Spin-

Gitter-Relaxation liefern (Relaxation durch Scalar Coupling (sc), Spin-Rotation (sr), Chemical Shift Anisotropy (csa) und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (dd)) werden in einer Übersicht von Breitmaier, Spohn und Berger (28) erläutert. Danach ist in den meisten organischen Flüssigkeiten der Beitrag infolge des csa-Mechanismus zur Gesamtrelaxation für ^{13}C-Kerne vernachlässigbar klein.

Die Relaxation durch skalare Kopplung ist nur dann von Bedeutung, wenn schnell relaxierende Quadrupolkerne (z.B. ^{79}Br) am Ort des koppelnden Kernes (z.B. ^{13}C) sich verändernde Magnetfelder induzieren, über die ein Energieaustausch mit dem betrachteten ^{13}C-Kern erreicht werden kann. Die Voraussetzung hierfür ist, daß die koppelnden Kerne mit untereinander ähnlicher Larmor-Frequenz präzedieren (29,30).

Der Spin-Rotations-Mechanismus (Wechselwirkung von rotierenden Magnetvektoren der Bindungselektronen-Spins mit dem Kernspin) besitzt in kleinen, symmetrischen Molekülen einen wesentlichen Anteil an der Gesamtrelaxation. Nicht protonierte sowie quarternäre ^{13}C-Kerne ($-\overset{|}{C}=O$, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$) und schnell rotierende Molekülsegmente (CH_3-Gruppen) relaxieren in vielen Fällen partiell durch SR-Wechselwirkung (31,32).

Den dominierenden Beitrag zur ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxation liefert jedoch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen direkt gebundenen ^{13}C-Kernen und Protonen (33,34). Durch die schnelle Drehung der C-H-Bindungen von gelösten organischen Molekülen ändern sich die Orientierungen der beiden Kernspins relativ zum äußeren Magnetfeld H_o. Die hierdurch erzeugten fluktuierenden Felder in unmittelbarer Nähe der Kerne tragen wesentlich zur Relaxation beider Kerne bei.

Erst die Einführung der Puls-Fourier-Transform-Technik in die NMR-Spektroskopie ermöglichte T_1-Messungen mit genügender Genauigkeit ($\pm$ 5%) und mit vernünftigem Zeitaufwand. Im Laufe des letzten Jahrzehntes wurde eine Vielzahl von

Pulsfolgen entwickelt, mit deren Hilfe Spin-Gitter-Relaxationsexperimente durchgeführt werden können. An dieser Stelle sei im besonderen auf die Inversion-Recovery-Methode und die progressiven Sättigungsverfahren hingewiesen, die sich in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie als Routineverfahren durchgesetzt haben (35-40).

Alle genannten Pulsfolgen haben das Ziel, einen definierten Anfangszustand für die Magnetisierung $\vec{M}_z$ einzustellen (z.B. $\vec{M}_z = 0$: alle Sättigungsmethoden, $\vec{M}_z = -\vec{M}o$: Inversion-Recovery-Methode). Die Magnetisierungen werden als Funktion unterschiedlicher Wartezeiten τ aufgezeichnet. τ ist die Zeit zwischen dem Ende des letzten Rf-Impulses einer Pulssequenz und dem Meßimpuls (Acquisitionsbeginn).

Der Kehrwert der Relaxationszeit T_1 wird als Relaxationsrate bezeichnet. Sie ist die Summe aus den Kehrwerten der Teilrelaxationszeiten, die die Geschwindigkeitskonstanten der unterschiedlichen Wechselwirkungs-Mechanismen sind.

$$1/T_1 = 1/T_i = 1/T_{1dd} + 1/T_{1sr} + 1/T_{csa} + 1/T_{1sc} \qquad (2.15)$$

T_{1sr}, T_{1dd}, T_{1csa}, T_{1sc} : Relaxationszeiten der Wechselwirkung über unterschiedliche Mechanismen

Meist werden ^{13}C-Messungen unter Protonenentkopplung vorgenommen. Dabei werden die durch Spin-Spin-Kopplungen (^1H - ^{13}C) aufgespaltenen ^{13}C-Signale eines Kohlenstoffatomes zu einem Singulett vereinigt. Die vom ^1H-Spinsystem aufgenommene Anregungsenergie wird über intramolekulare dd-Wechselwirkung mit direkt gebundenen ^{13}C-Atomen an das "Gitter" abgegeben. Die hierdurch erzwungene ^{13}C-Relaxation vergrößert die Zahl der ^{13}C-Spins im energetisch günstigeren Zustand. Im Experiment führt dies zu einer Intensitätssteigerung der ^{13}C-Resonanz gegenüber einer Messung ohne

Protonenentkopplung (41).

Dieser Effekt (Nuclear Overhauser Enhancement, NOE) wird maximal, wenn die ^{13}C-Kerne ausschließlich dipolar relaxieren. Die maximale Signalverstärkung $\eta_C = 1.988 + 1$ (η_C : NOE-Faktor) unter ^1H-Entkopplung ist durch die gyromagnetischen Verhältnisse γ_H und γ_C (42) festgelegt.

Mißt man ^{13}C-Intensitäten mit und ohne ^1H-Sättigung und den dazugehörigen T_1-Wert, so gilt für T_{1dd} Gl. 2.16,

$$T_{1dd} = T_1 \cdot 1.988/\eta_{gem} \qquad (2.16)$$

worin η_{gem} dem sich aus dem Experiment ergebenden NOE-Faktor entspricht. Sofern nur ein weiterer Relaxationsmechanismus (z.B. Spin-Rotation) wirksam ist, läßt sich dessen Zeitkonstante nach Gl. 2.15 errechnen (43).

Der funktionale Zusammenhang zwischen dipolarer Relaxationszeit und isotroper Molekülrotation ist von den Arbeitsgruppen Powles und Neals (44) sowie Levy, Cargioli und Anet (45) abgeleitet worden. Nach Gl. 2.17 ist $1/T_{1dd}$ proportional zur effektiven Korrelationszeit τ_{eff}, die der Durchschnittszeit entspricht, die ein Molekül zur Drehung um 1 rad benötigt.

$$1/T_{1dd} = \hbar^2 \cdot \gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 \cdot r_{CH}^{-6} \cdot \tau_{eff} \qquad (2.17)$$

(h : Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = h/2\pi$,
γ_H, γ_C : gyromagnetische Verhältnisse für Protonen bzw. ^{13}C-Kerne,
r_{CH} : Bindungsabstand C - H)

In seinen grundlegenden Arbeiten beschäftigte sich Woessner (46,47) 1962 mit dem Einfluß der anisotropen Mole-

külrotation auf die dipolare Relaxationszeit. Huntress (48) leitete ähnliche Formeln für unterschiedliche Rotationsformen (isotrop, symmetrisch, anisotrop) und Relaxationsmechanismen ab. Beide Autoren behandeln jedoch nur den Fall von Wechselwirkungen gleicher Spinsorten untereinander.

Erst weiterführende komplizierte Rechnungen von Kuhlmann (49) lieferten den Formalismus zur Berechnung der dipolaren ^{13}C-Relaxationszeiten unter ^{1}H-Entkopplung.

Die Kombination der Ergebnisse dieser drei Verfahren kann in der allgemeingültigen Gl. 2.18 zusammengefaßt werden:

$$1/T_{1dd} = \hbar^2 \cdot \gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 \cdot \sum_i f_i(\psi,R) \cdot r_i^{-6} \qquad (2.18)$$

in deren Summenglied die Wechselwirkungen aller an der Relaxation beteiligten Spins berücksichtigt werden. In der Funktion $f_i(\psi,R)$ ist die gesamte Information über Struktur und Bewegung des Moleküls enthalten. Hierin repräsentieren R die Rotationsdiffusionskonstanten R_X, R_Y, R_Z und ψ die Winkel α, β und γ, die die C-H-Bindungen zu den Hauptachsen des Rotationsdiffusionstensors einnehmen.

Die Auflösung der Gleichungen für verschiedene Rotationsformen sowie einige Anwendungsmöglichkeiten der Woessner-Huntress-Theorie sind bei Gerhards (50) beschrieben. Anhand von Relaxationsdaten konnte er exo- und endo-Isomerien in Norbornanderivaten unterscheiden. Mit Hilfe desselben Formalismus ließen sich Signalzuordnungen in ^{13}C-NMR-Spektren von 2-substituierten Adamantanen treffen (51), die über konventionelle Methoden (Interpretation über Spin-Spin-Kopplung und chemische Verschiebung) nicht zugänglich waren.

Wiecken (52) diskutierte mittels gemessener ^{13}C-T_1-Werte die Linienzuordnung der ^{13}C-Olefinsignale des Dicyclopenta-

diens, deren Interpretation bislang nicht eindeutig war (53,54).

Über die Relaxationszeit T_1 des Protons in 4-Position im Dihydropyridinring des Antihypertonikums Felodipin konnte dessen Konformation von Berntsson und Carter (55) zweifelsfrei festgelegt werden.

Auf die Klärung zahlreicher weiterer Probleme - Molekülsegmentbewegungen, Kinetik intramolekularer Reaktionen und intermolekulare dynamische Vorgänge - mittels T_1-Experimente - wird in der Arbeit von Lambert, Nienhuis und Keepers (56) eingegangen.

2.1.3 Korrelation Viskosität - dipolare Relaxationszeit

Einen ersten mathematischen Ansatz, die makroskopische Viskosität mit der dipolaren Relaxationszeit T_{1dd} in einen funktionalen Zusammenhang zu stellen, lieferten Bloembergen, Purcell und Pound (57). Für die Relaxation über Wechselwirkungen gleicher Kerne (Kernspin I=1/2) formulierten sie im Bereich der extremen Linienverschmälerung ($2\omega_o << 1$) Gl. 2.19

$$1/T_{1dd} = 3/2\ \hbar^2 \cdot \gamma_{xx}^4 \cdot r_{xx}^{-6} \cdot \tau_c \qquad (2.19)$$

Die isotrope Korrelationszeit τ_c wird aus der Debye-Einstein-Beziehung abgeleitet. Mit Gl. 2.20

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3 f_r / 3kT \qquad (2.20)$$

a : Molekülradius
f_r: rotatorischer Mikroreibungsfaktor nach Gierer-Wirtz-Spernol (58)
k : Boltzmann-Konstante

ergibt sich die Proportionalität der Viskosität zur Relaxationsrate $1/T_{1dd}$ zu

$$\frac{1}{T_{1dd}} = \left[\frac{2\hbar^2 a^3 f_r \pi \gamma^4}{r^6 k}\right] \cdot \frac{\eta}{T} \qquad (2.21)$$

Betrachtet man den Klammerausdruck als Konstante, so vereinfacht sich Gl. 2.21 zu Gl. 2.22

$$1/T_{1dd} = \text{const} \cdot \eta/T \qquad (2.22)$$

Umfassende theoretische Untersuchungen von Gutowsky und Woessner (59) unter Einbeziehung der Wechselwirkungen aller an der Relaxation beteiligten Kerne ermöglichten die Berechnung von ^{13}C-T_1-Werten aus der Viskosität und den aus der Molekülstruktur errechenbaren Trägheitsmomenten (60).

Systematische Untersuchungen des Einflusses der Viskosität auf die Relaxationsrate über die Korrelationszeit sind erst in den letzten zehn Jahren von wenigen Arbeitsgruppen durchgeführt worden.

Sato und Nishioka (61) bestätigten eine gute Übereinstimmung der gemessenen Korrelationszeiten τ_c mit τ_c-Werten, die nach verschiedenen Modellen berechnet wurden.

Sterk und Mitarbeiter (62,63) bestimmten die Einzelbeiträge von Spin-Rotations- (sr) und Dipol-dipol- (dd) Wechselwirkungen an der C=O-Relaxation einiger Carbonylverbindungen. Durch Verdünnungsexperimente konnten sie eine T_1-Zunahme mit abnehmender Viskosität sowie gegenläufige Viskositäts-Abhängigkeiten der dd- und sr-Anteile nachweisen.

Im Gegensatz dazu stehen Ergebnisse von Oehme, Rudakoff und Radeglia (64), die im System 3-Chlor-diphenyl / Di-

methylsulfoxid keine Abhängigkeit der dipolaren ^{13}C-T_1-Werte von der Viskosität feststellen konnten. Sie nahmen an, daß die interne Rotation in der Lösungsmittelmatrix innerhalb des Eigenvolumens ohne Kollision mit benachbarten Molekülen stattfindet.

In einigen neueren Veröffentlichungen (65,66) wird die Abhängigkeit der Rotationskorrelationszeit τ_c von der Viskosität (Gl. 2.23) in Frage gestellt.

$$\tau = \tau_o + c\eta V/kT \qquad (2.23)$$

Anstelle des in Gl. 2.23 beschriebenen Zusammenhanges wird ein Modell der Korrelation zwischen isothermer Kompressibilität κ und der Reorientierungsrate $1/\tau_c$ vorgeschlagen. Bisher konnte jedoch diese Theorie nicht eindeutig durch Experimente bestätigt werden.

2.2 Problemstellung

Die Messung von dynamischen Mischviskositäten in konventionellen Viskosimetern erweist sich als problematisch, da die meisten Apparaturen kein abgeschlossenes System darstellen. Insbesondere während Messungen von Temperaturabhängigkeiten sind Substanzverluste durch Verdampfen der einzelnen Komponenten unvermeidlich.

Um die dynamische Viskosität einer Mischung zu bestimmen, ist oft die Kenntnis ihrer Dichte erforderlich, weil die meisten Viskosimetertypen nur die direkte Messung der kinematischen Viskosität zulassen.

Sollen Viskositätswerte mit Ergebnissen aus NMR-Experimenten (z.B. T_1-Relaxationszeiten) korreliert werden, so

erwies sich bisher für die Messungen die Einhaltung identischer Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur) als schwierig.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Meßmethode entwickelt werden, die es ermöglicht, Viskositäten und Relaxationszeiten unter identischen Probenbedingungen zu bestimmen. Außerdem soll anhand der Meßmethode die Korrelation Viskosität - dipolare Relaxationszeit an einem Beispiel untersucht werden.

Diese unterschiedliche Problematik erfordert eine Aufgliederung der Arbeit in mehrere Teilgebiete :

- Konstruktion eines Kugelfallviskosimeters mit der Möglichkeit der direkten Bestimmung dynamischer Viskositäten von Reinsubstanzen und Substanzgemischen im geschlossenen System. Die Messungen sollen temperaturprogrammiert durchgeführt werden können. Außerdem sollen mit derselben Substanzprobe NMR-Relaxationsexperimente möglich sein.

- Optimierung der Geräteparameter sowie Eichung der Apparatur mit Substanzen, deren Viskositäten aus anderweitigen Untersuchungen bekannt sind.

- Anwendung der Meßanordnung : konzentrations- und temperaturabhängige Viskositätsmessungen in binären und ternären Gemischen.

- Temperaturabhängige ^{13}C-NMR-Relaxationszeitmessungen in binären und ternären Gemischen und Diskussion des Zusammenhanges Viskosität - dipolare Relaxationszeit anhand der durch Messungen erhaltenen Daten.

3. Entwicklung eines mikroprozessorgesteuerten Kugelfall-Viskosimeters für NMR-Rohre

Nach der Erläuterung des Meßprinzips erfolgt in einem weiteren Abschnitt dieses Kapitels die Beschreibung der Modifizierung eines Kugelfallviskosimeters. Es werden die einzelnen Stellglieder und deren Funktionen in gesonderten Teilabschnitten erklärt. An die Hardware-Beschreibung schließt sich die Beschreibung der zur Meßwerterfassung und Steuerung notwendigen Software an. Den Abschluß dieses Kapitels bildet eine Diskussion über die Auswahl der für die Messungen geeigneten Meßkugel-NMR-Rohr-Kombination.

3.1 Meßprinzip

Das Prinzip der Viskositätsmessungen nach der Kugelfallmethode im NMR-Rohr beruht auf der Theorie von Wobser (24) und auf Überlegungen von Günkel (26) : Ist die Dichte einer Flüssigkeit bekannt, läßt sich nach Ermittlung der Fallzeiten einer Kugel in einem Rohr in dieser Flüssigkeit deren dynamischer Viskositätskoeffizient η nach Gl. 2.11 berechnen.

$$\eta = K \cdot t \cdot (\rho_K - \rho_{Fl}) \cdot \cos \alpha \qquad (2.11)$$

Da aber im allgemeinen die Dichte einer Mischung von Flüssigkeiten unbekannt ist, ist es notwendig, diese vor der Viskositätsbestimmung zu ermitteln. Während einer von der Viskositätsbestimmung getrennten Dichtebestimmung können leicht Konzentrationsänderungen im Gemisch auftreten, die zu Fehlern bei der Dichteermittlung führen. Luftempfindliche sowie hygroskopische Substanzgemische können ebenfalls bei externer Dichtebestimmung Schaden nehmen. Dieses führte zu der Überlegung, eine Methode zu entwik-

keln, mit der Dichte und dynamische Viskosität innerhalb eines geschlossenen Systems simultan bestimmt werden können.

In Abwandlung des Prinzips von Wobser geschieht dies über die Messung von zwei Kugelfallzeiten. Erfaßt werden zwei Fallzeiten, die die Kugeln benötigen, um eine konstante Fallstrecke l zwischen zwei Schranken zu durchqueren (s. Abb. 3.2).

Wird davon ausgegangen, daß die Kugelkonstanenten der zwei Kugeln unterschiedlichen Materials (verschiedene Dichten sind hier Voraussetzung) bekannt sind und die Fallzeiten der Kugeln im zu untersuchenden Gemisch gemessen wurden, so kann die Dichte mit Gl. 3.1 (umgeformte Gl. 2.13) berechnet werden.

$$\rho_x = (t_2 K_{K2} \rho_{K2} - t_1 K_{K1} \rho_{K1}) / (t_2 K_{K2} - t_1 K_{K1}) \qquad (3.1)$$

Durch die Kenntnis der berechneten Dichte ρ_x wird die Viskosität nun nach Gl. 2.11 bestimmbar.

Die Voraussetzungen für die Messungen wurden durch eine Modifizierung der Viskositätsmessung nach der Kugelfall-Methode nach Höppler (19) geschaffen. Nachfolgend wird die Meßapparatur, deren Funktionsweise und die zur automatischen Steuerung notwendige Software beschrieben.

3.2 Meßapparatur zur Bestimmung der dynamischen Viskosität

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität von Flüssigkeiten im abgeschlossenen NMR-Rohr (10mm ä. Durchmesser) wurde ein Meßsystem entwickelt, das aus folgenden Komponen-

ten besteht:

- einem modifizierten Viskosimeter nach Höppler zur Aufnahme des 10mm-NMR-Probenrohres
- einem Mikrorechner mit Ein-/Ausgabeperipherie
- verschiedenen peripheren Gliedern (Thermostat, Schrittmotor, Digitalthermometer, Uhrensteuerung)
- und einer Lichtschrankensteuerung mit digitaler Erfassung der Kugelfallzeiten.

Abb. 3.1 zeigt schematisch die Kopplung der einzelnen Gerätekomponenten untereinander.

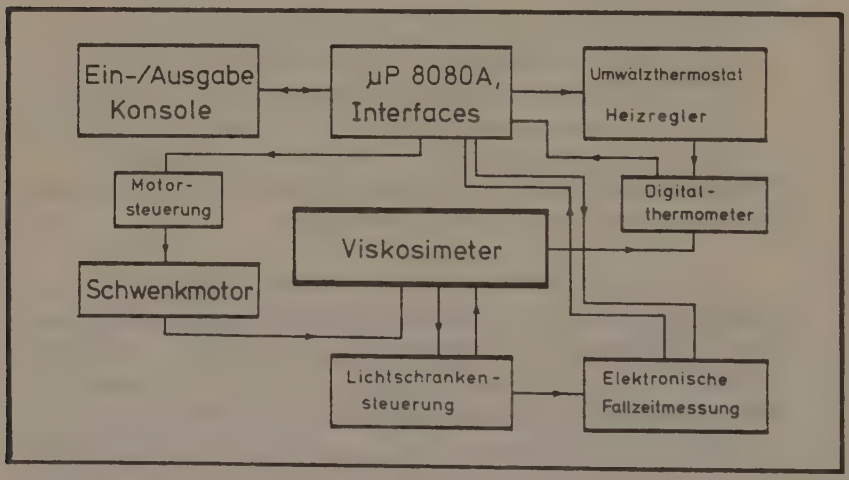


Abb. 3.1 Blockschema des automatischen Kugelfall-Viskosimeters

3.3 Modifizierung der Meßanordnung zur Viskositätsbestimmung nach Höppler

Die Abänderungen des Verfahrens und der Meßanordnung nach Höppler liegen im wesentlichen in der Verwendung eines Temperiergefäßes mit auswechselbarem Fallrohr und in der stufenlosen Einstellung des Neigungswinkels. Außerdem ermöglicht der Einsatz von Lichtschranken mit einer digitalen Meßanordnung eine automatische Fallzeitmessung. Subjektive Meßfehler - z.B. bei manueller Stoppuhrbedienung - werden weitgehend ausgeschlossen.

Abb. 3.2 zeigt den Aufbau der modifizierten Meßanordnung, wie sie zur Bestimmung der Viskositäten in dieser Arbeit verwendet wurde.

Das Kernstück des Viskosimeters bildet das NMR-Rohr (A), das in den Thermostatenmantel (B) aus vergütetem Stahl eingeführt wird. Die Temperierung des Systems erfolgt durch einem Umwälzthermostaten.

Höppler (20) und Weber (22) zeigten, daß die mit dem Kugelfall-Verfahren ermittelten Viskositätswerte durch turbulente Strömungen, die hinter den fallenden Kugeln auftreten können, verfälscht werden. Um laminare Strömungsverhältnisse im Probenrohr zu erreichen, ist es notwendig, das Meßgefäß und den Temperiermantel drehbar in einem Stativ (C) zu lagern. In Verbindung mit einem Schrittmotor-Antrieb (D) wird eine nahezu stufenlose Einstellung des Fallrohres im Bereich von 0^{o} bis 90^{o} Neigung ermöglicht.

Eine zur Drehachse (E) zentrische Winkelskalierung (F) mit dem Radius 200 mm (Teilung 0.5^{o}) und ein mit dem Viskosimeter verbundener Zeiger (G) erlauben das Ablesen des Fallwinkels auf besser als 0.2^{o}.

Das Meßrohr (NMR-Rohr, 10.00 mm äußerer Durchmesser,

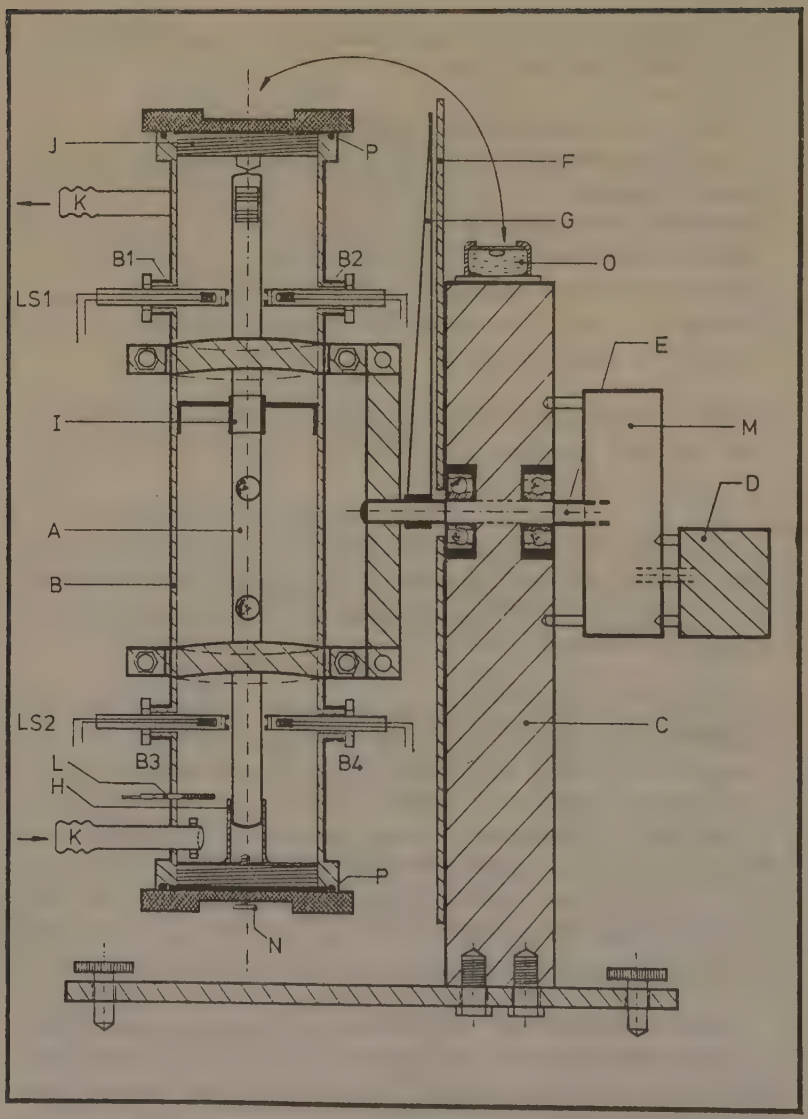


Abb. 3.2 Modifiziertes Kugelfallviskosimeter (schematisch)
Erläuterungen im Text

8.95 - 9.00 mm innerer Durchmesser, Länge 22.5 cm) wird am unteren Ende in einem zum Thermostatenmantel konzentrischen Stahlzylinder (H) mit 10.02 mm innerem Durchmesser aufgenommen, der starr mit der Bodenplatte des Temperiergefäßes verbunden ist. Das obere Probenrohrende wird in einem zu diesem Zylinder axial ausgerichteten Messingrohr (I) mit demselben Innendurchmesser gegengelagert. Das Gegenlager ist ebenfalls starr mit dem Temperiermantel verbunden.

In die obere Deckelverschraubung (J) ist ein Gewindezapfen eingelassen, auf den ein Federaufsatz geschraubt werden kann, der die Fixierung der unterschiedlich langen Probenrohre gewährleistet.

Die Temperierflüssigkeit strömt durch die Schlaucholiven (K) in das Innere des Stahlmantels. Vier weitere Bohrungen (B1...B4) - von denen sich jeweils zwei gegenüberliegen - dienen zur Aufnahme der zur elektronischen Fallzeitmessung notwendigen Lichtschranken LS1 und LS2. Die Temperatur innerhalb des Thermostatenmantels wird in unmittelbarer Nähe der Probe mit Hilfe eines eingegossenen Pt-100-Temperaturfühlers über ein Digitalthermometer* gemessen (L). Eine weitere Temperaturmeßstelle (Pt-100) befindet sich direkt im Umwälzthermostaten.

Der Ablauf einer Messung ist nachfolgend beschrieben: Das mit der Probenflüssigkeit gefüllte, abgeschmolzene NMR-Röhrchen mit zwei Glaskugeln unterschiedlicher Dichte wird im Viskosimeter auf die programmierte Solltemperatur thermostatiert. Durch Schwenken des Apparates aus der Ruheposition werden die Kugeln in eine definierte Startposition gebracht. Die Unterbrechungen des Lichtstrahls der oberen Lichtschranke durch die Kugeln starten nacheinander zwei voneinander unabhängige Zeitmesser, während bei der Durch-

---

* Firma MGW Lauda, Dr. Wobser, Auflösung 0.01°

querung der unteren Schranke die den Kugeln entsprechende Uhr gestoppt wird. Die Uhren-Steuerlogik ordnet den jeweiligen Meßwert der zugehörigen Kugel zu.

Nach Beendigung des Meßvorganges werden die Fallzeiten ausgedruckt und das Viskosimeter in die vertikale Ruheposition geschwenkt, in der es bis zur Rückkehr der Kugeln zum Startpunkt verweilt. Die ermittelten Rohdaten werden "offline" auf einem Minirechner weiterverarbeitet.

3.4 Der Mikroprozessor 8080 A als zentrale Steuereinheit

Zur Steuerung der gesamten Meßapparatur wurde ein Prozeßrechnersystem mit einem Mikroprozessor 8080 A (Intel, 8-Bit, Zykluszeit 2 µs) eingesetzt. Dieses System wurde bereits an anderer Stelle von Tümmers (67) beschrieben. Der in Modulbauweise aufgebaute Mikrorechner enthält neben der Recheneinheit (8080-A - CPU nebst Steuerbausteinen) eine 8K-Byte-RAM-Platine, eine 4K-Byte-EPROM-Platine, ein serielles E/A-Interface sowie zwei Parallel-E/A-Bausteine mit je 3 x 8 E/A-Leitungen. Das serielle Interface wird zur Eingabe der Meßparameter (Neigungswinkel, Anzahl der Wiederholungsmessungen, Temperatursollwerte) und zur Ausgabe der Meßwerte benötigt. Die Parallel-Interfaces werden ausschließlich zur Steuerung und zur Datenerfassung benutzt.

3.4.1 Periphere Stellglieder und Meßstellen

3.4.1.1 Schrittmotoransteuerung

Die Präzision der Fallrohrpositionierung, d.h. des Neigungswinkels des Probenrohres, ist eine wichtige Voraussetzung für reproduzierbare Messungen von Viskositäten (s. Kap. 4.2.1). Vorversuche ergaben, daß Justierungsfehler von

0.5° zu erheblichen systematischen Meßfehlern führen. Aus diesem Grund erweist sich der Einsatz eines durch einen Mikroprozessor digital gesteuerten Schrittmotors* als zweckmäßig. Die erforderliche Nennleistung des Motors ist abhängig vom Anzugsdrehmoment M, das beim Start des Schwenkvorganges überwunden werden muß. Das erforderliche Anzugsdrehmoment M wurde zu 0.035 Nm bestimmt.

Da die Betriebseigenschaften des Schrittmotors weitgehend von der verwendeten Steuerlogik abhängen, ist es notwendig, einen geeigneten Regelkreis zu erstellen, der eine Gleichstromversorgung, einen elektronischen Schalter und einen Taktfrequenzgenerator beinhalten muß.

Das Blockschaltbild in Abb. 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der Steuereinheit, die außer der Triggerung durch den Prozessor auch die Möglichkeit eines manuellen Eingriffes bietet.

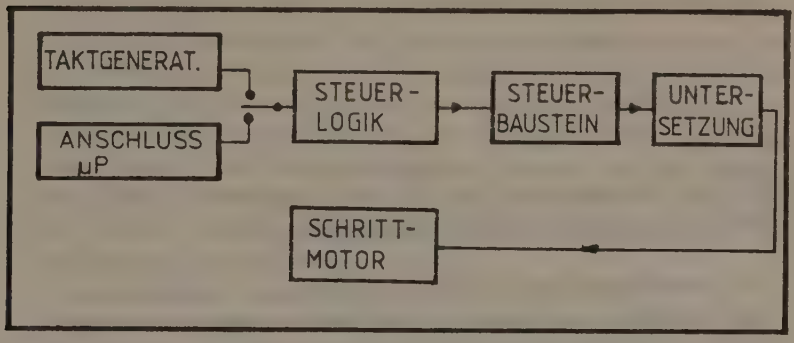


Abb. 3.3 Blockschaltbild Schrittmotorsteuerung

* Schrittmotor VALVO 9904112 27001, Schrittwinkel 7° 30', Unipolar-2-Stator-Typ (4 Stränge), max. Haltemoment 0.14 Nm

Die integrierte Schaltung SAA 1027* als elektronischer Schalter wandelt die Steuerimpulse (Schrittimpulse) des Mikrorechners (bzw. wahlweise eines externen Taktgenerators im manuellen Betrieb) in für den Motor geeignete Taktsignale und beschaltet somit die einzelnen Stränge des Motors. Eine Auswahllogik legt dessen Drehrichtung fest. Die kompletten Schaltunterlagen befinden sich im Anhang A.

Eine Verkleinerung der Winkelinkremente wird durch ein dem Motor vorgeschaltetes, zweistufiges Zahnriemengetriebe erzielt**. Das Untersetzungsverhältnis n von 30 : 1 ermöglicht eine Justierung des Viskosimeters auf 0.25°. Die Untersetzung ist starr mit der Drehachse des Viskosimeters gekoppelt. Das verwendete Zahnriemengetriebe erweist sich herkömmlichen Zahnrad- bzw. Schneckengetrieben aufgrund seiner erheblich geringeren Lose überlegen. Somit kann eine Reproduzierbarkeit der Winkeleinstellung auf 0.1 - 0.2° erzielt werden. Durch die Verwendung eines Getriebes erhöht sich außerdem das Startmoment an der Viskosimeterwelle mit

$$M_x = n \cdot f \cdot M \qquad (3.2)$$

f ist ein Verlustfaktor (f=0.9), der die Reibungsverluste innerhalb des Getriebes berücksichtigt.

Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Winkeleinstellungen zeigten, daß nach 50, 100 und 500 Schwenkvorgängen keine Abweichung von der Sollposition meßbar war.

Fehleinstellungen, die vereinzelt (1 Fehler/100 h) durch Störimpulse aus der Umgebung verursacht wurden (Spannungsspitzen durch Leuchstoffröhrenstarter und Schaltrelais-

---

* Fa. VALVO Bauelemente, Hamburg

** Fa. MULTUR, E. Halstrup, Kirchzarten

Abreißfunken) konnten nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese Fehler konnten nach den Messungen an der am Viskosimeter angebrachten Skalierung erkannt werden. Die mit derartigen Fehlpositionierungen des Viskosimeters aufgenommenen Meßwerte wurden verworfen.

3.4.1.2 Temperaturmessung und Thermostatierung

Die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität erfordert eine hohe Temperaturstabilität innerhalb der Probe; des weiteren muß die Richtigkeit des voreingestellten Sollwertes gewährleistet werden.

Zur Messung und Regelung der Temperatur wurden zwei Pt-100-Temperaturfühler über einen manuell zu betätigenden Meßstellenwähler mit einem Digitalthermometer verbunden. Das Digitalthermometer ist über einen BCD-Ausgang direkt an das Parallel-Interface des Prozessors angeschlossen. Im Prozessor wird ein Soll-/Istwert-Vergleich durchgeführt und entsprechend dem Vorzeichen der Differenz die Regelung vorgenommen. Die 2-Punkte-Regelung erfolgt durch Anlegen eines Spannungspegels ("0V" : Kühlen, "5V" : Heizen) an ein Relais, das die Heizspiralen im Thermostaten mit der Netzspannung verbindet.

Erhebliche Regelschwankungen wurden beobachtet ($\pm 1.0^{o}$), wenn der Meßpunkt innerhalb des Viskosimeters zur Temperaturregelung herangezogen wird. Als Ursache ist hierfür die Totzeit der Regelschleife zu nennen. Die Regelhysterese wird auf $\pm 0.04^{o}$ verringert, wenn die Temperaturregelung durch den Temperaturfühler innerhalb des Umwälzthermostaten beeinflußt wird.

Wärmeverluste an die Umgebung, die eine Temperaturdiffe-

renz zwischen Bad und Temperiermantel zur Folge hätten, wurden durch die Isolierung der Zu- und Ableitungen weitgehend ausgeschlossen. Tab. 3.1 zeigt die Temperaturen nach der Gleichgewichtseinstellung an den beiden Meßstellen. Die Temperaturdifferenzen zwischen beiden Meßpunkten werden durch den unterschiedlichen Abgleich der beiden Pt-100-Meßfühler erklärbar.

Dieser Tatsache wird bei der Erstellung des Temperaturprogrammes Rechnung getragen, indem die um die Differenz erhöhten Solltemperaturen vorgegeben werden.

$\vartheta_{\text{Thermostat}}$ [°C]	$\vartheta_{\text{Viskosimeter}}$ [°C]
15.23	15.00
20.30	20.00
25.36	25.00
30.43	30.00
35.50	35.00
40.56	40.00
45.63	45.00
50.70	50.00
55.76	55.00
60.83	60.00

Tab. 3.1 Temperaturen an den unterschiedlichen Meßstellen des modifizierten Viskosimeters

3.4.1.3 Lichtschrankensteuerung

Bei der Entwicklung des Viskosimeters mit automatischer Fallzeitmessung unter Einsatz von Lichtschranken waren besonders die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien im Strahlengang zu berücksichtigen, die vom Senderlichtstrahl durchquert werden. Eine weitere wesentli-

che Voraussetzung für die elektronische Fallzeitmessung ist die exakte Definition des Schaltpunktes der Uhren. Neben Temperatureffekten, die den Schaltschwellwert verschieben, müssen auch Störungen durch aus der Umgebung auf die Empfänger einfallendes Falschlicht minimalisiert werden.

Die exakte Abbildung der Lichtquelle auf den Empfänger ist wegen der unterschiedlichen Brechungsindices der Probenlösungen nur schwierig zu erzielen. Das Probenrohr verhält sich im Lichtstrahl wie eine Zylinderlinse. Die das Rohr durchquerenden Strahlen werden nicht zu einem Punkt, sondern zu einer Linie vereinigt.

Die Brennweite einer bikonvexen Linse errechnet sich nach Gl. 3.3 allgemein zu (68) :

$$1/f = (n-1)\cdot(1/r_1 + 1/r_2) \qquad (3.3)$$

mit n : Brechungsindex des Linsenmaterials, r_1, r_2 : Krümmungsradien der Linsenoberfläche

Für gleiche Oberflächenradien ($r_1 = r_2$) vereinfacht sich Gl. 3.3 zu Gl. 3.4

$$1/f = (n-1)\cdot 2/r \qquad (3.4)$$

Die Brechungsindices der in dieser Arbeit verwendeten organischen Lösungsmittel liegen im Bereich von 1.40 - 1.50. Ist n=1.5, folgt aus Gl. 3.4 : r=f und somit ist die Brennweite der Linse identisch mit dem Krümmungsradius. Ist die Entfernung g der Lichtquelle von der Linse gleich der doppelten Brennweite der Linse (g=2f), folgt aus der Abbildungsgleichung 3.5

$$1/f = 1/g + 1/b \,, \qquad (3.5)$$

für die Bildweite $b = 2f$.

Zur besten Lichtausbeute muß die Empfängerdiode mit der Entfernung 2f vom flüssigkeitsgefüllten NMR-Rohr positioniert werden. Das Funktionsschema in Abb. 3.4 verdeutlicht die Arbeitsweise der kompletten Lichtschrankensteuerung. Die Sende- und Empfangsdioden werden so in die Schraubeinsätze des Viskosimeters versenkt und mit Flüssig-Kunststoff vergossen, daß Sende- und Empfangsdioden gleich weit von der NMR-Rohrachse entfernt sind (g=b).

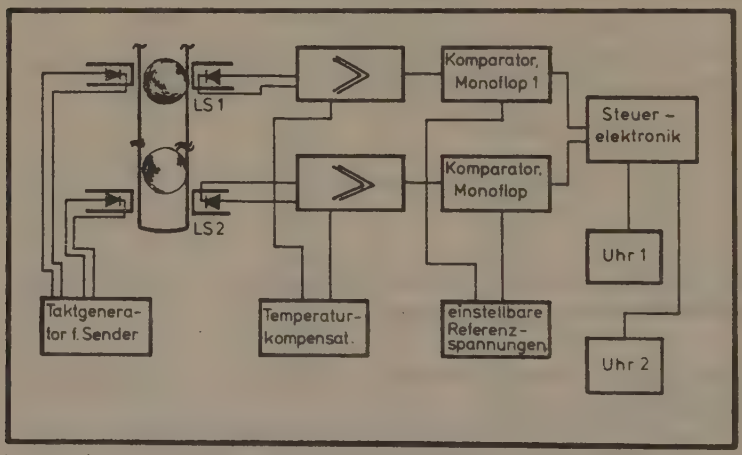


Abb. 3.4 Blockschema Lichtschrankensteuerung

Einwirkungen von Falschlicht auf den Empfänger werden durch die Verwendung von IR-empfindlichen Detektoren verhindert. Das Emissionsmaximum der Sendediode liegt bei 960 nm. Auf diese Wellenlänge ist die Empfängerdiode abgestimmt, die über zwei Anschlußleitungen mit einem Meßverstärker verbunden ist. Dieser verstärkt den am Empfänger anliegenden Photostrom soweit, daß die Nachschaltung einer TTL-Last möglich ist.

Wegen der geringen Fallgeschwindigkeit der Meßkugeln erfolgt die Potentialänderung am Verstärkerausgang nur langsam (0.5s bis zum Erreichen des Maximalwertes); die ungenügende Steilheit der Photodiodenstromänderung ist zur Triggerung einer Uhr ungeeignet.

Deshalb wird das verstärkte Meßsignal in einer Komparatorschaltung (Schmitt-Trigger) diskriminiert, in der das Eingangssignal mit einer einstellbaren Referenzspannung verglichen wird. Beim Überschreiten des Referenzspannungswertes wird über ein Monoflop ein Impuls erzeugt, der zur Ansteuerung der Uhrenauswahllogik dient (Abb. 3.5).

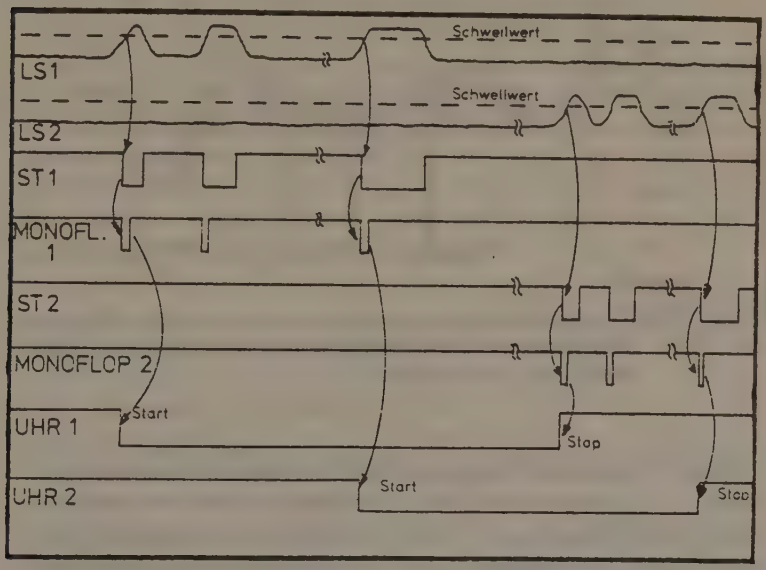


Abb. 3.5 Impulsdiagramm für Lichtschrankensteuerung zwei Meßkugeln, 1.Kugel : Glas, matt-durchlässig
2.Kugel : Glas, matt, geschwärzt

Eine Verriegelungsschaltung erzeugt erst dann ein Frei-

gabesignal für die zweite Lichtschranke, wenn beide Kugeln die obere Schranke passiert haben. Erst nach dieser Freigabe kann die Uhrenlogik auf ein Signal der Lichtschranke LS2 reagieren.*

Da eine Meßkugel aus Glas (IR-durchlässig) beim Durchqueren der Lichtschranken zwei Impulse erzeugt (Abb. 3.6), wurde in die Auswahllogik ein Ereigniszähler integriert, mit dem die störenden Pulse ausgeblendet werden können (Schaltskizze : Anhang A).

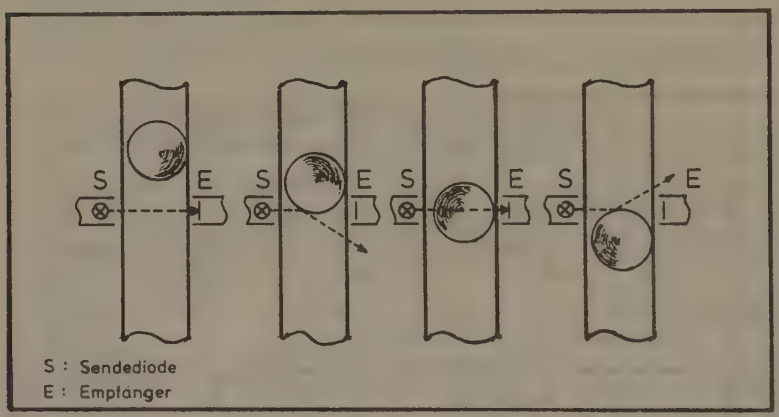


Abb. 3.6 Strahlungsverlauf zwischen Sender und Empfänger bei Kugeldurchquerung

---

* Werden Messungen bei Temperaturen > 40 °C durchgeführt, steigt das Ruhepotential des Empfängers über den Schwellwert des Komparators an und verhindert die Auslösung des Start- bzw. Stopimpulses. Die verstärkten Lichtschrankensignale werden über Drehspulinstrumente (Spannungsmesser) sichtbar gemacht. Über einen regelbaren Widerstand kann der Arbeitspunkt der letzten des Empfängers verlagert werden, bis die Referenzspannung unterschritten wird. Durch diese Justiermöglichkeit lassen sich Messungen bis 75 °C durchführen.

3.4.1.4 Zeitzähler

Die Kugelfallzeiten werden mit zwei voneinander unabhängigen Zählern* gemessen und auf einer sechsstelligen Sieben-Segment-Anzeige mit Multiplexansteuerung ausgegeben (Schaltbild Anhang A). Die quarzgetakteten Uhrenbausteine besitzen keine binär- oder BCD-codierten Ausgänge; deshalb wird die Übernahme der Daten direkt von der Sieben-Segment-Anzeige über Treiberbausteine und einen 8-Bit-Paralleleingang des Prozessors ausgeführt.

Die Anfangserkennung einer Zahl erfolgt über das Multiplexsignal, das zyklisch alle sechs Ziffern ansteuert und laufend vom Prozessor abgefragt wird. Der Lesevorgang der einzelnen Ziffern beginnt, sobald die erste Uhr gestoppt wird und die niedrigstwertige Ziffer vom Multiplexsignal angewählt wird. Anschließend erfolgt das Ausdrucken der Zahlenwerte durch den Rechner auf einem Terminal. Die zweite Uhr wird analog zur ersten Uhr gelesen, sobald die Uhr gestoppt wurde. Danach werden beide Uhren sowie deren Steuerlogik automatisch zurückgesetzt.

3.5 Beschreibung der erstellten Steuersoftware

3.5.1 Peripherie - Schnittstellen

Alle vom Mikroprozessor erzeugten Steuersignale werden binär über 8-Bit-parallele Schnittstellen an die Peripheriegeräte gesendet. Hierzu wird der programmierbare parallele Portbaustein 8255 A von INTEL benutzt, der über drei 8-Bit-Ports A, B und C verfügt.

Die externen Datenleitungen werden direkt mit den Ein- bzw. Ausgängen des Bausteins verbunden. Die Anwendungsmög-

* Intersil ICM 7205, SE-Electronic, Bückeburg

lichkeiten dieser Schnittstelle sind in der Applikationsschrift (69) und im Datenbuch (70) beschrieben.

Zur Viskosimetersteuerung und Datenerfassung wird das Parallel-Interface ausschließlich im Basis-Input/Output-Modus betrieben (Mode 0). In diesem Zustand sind Port A, B und C unabhängig voneinander als Aus- oder Eingang ohne Handshaking-Signale geschaltet. In Port C lassen sich einzelne Bits setzen oder löschen.

Zur Initialisierung nach einem Reset-Impuls muß als erstes ein Status-Wort, das die Betriebsart definiert, vom Prozessor in das Status-Register des Bausteins geschrieben werden. Dann erst kann die Kommunikation des Rechners mit der Peripherie stattfinden. In Anhang A befindet sich die Portbelegung mit den externen Datenleitungen.

3.5.2 Steuerprogramm

Die zur Überwachung und Steuerung der Stellglieder und des Viskosimeters notwendige Software wurde in der 8080-Assemblersprache programmiert. Unterstützt wurde die Programmentwicklung durch die Integrierung einzelner Subroutinen für die Daten-Ein/Ausgabe aus dem residenten 1-K-Monitorprogramm von INTEL in das Hauptprogramm.

Dieses sehr einfache Betriebssystem initialisiert den Rechner und organisiert den Datenverkehr zwischen den RAM-Speichern. Weiterhin bietet der Monitor Korrekturmöglichkeiten für Eingabe- und Programmierfehler.

Ein auf einem Minirechner zur Verfügung stehender 8080-Cross-Assembler wandelt den mnemonischen Befehlscode in Binärcode um. Das Maschinenprogramm wird auf Lochstreifen

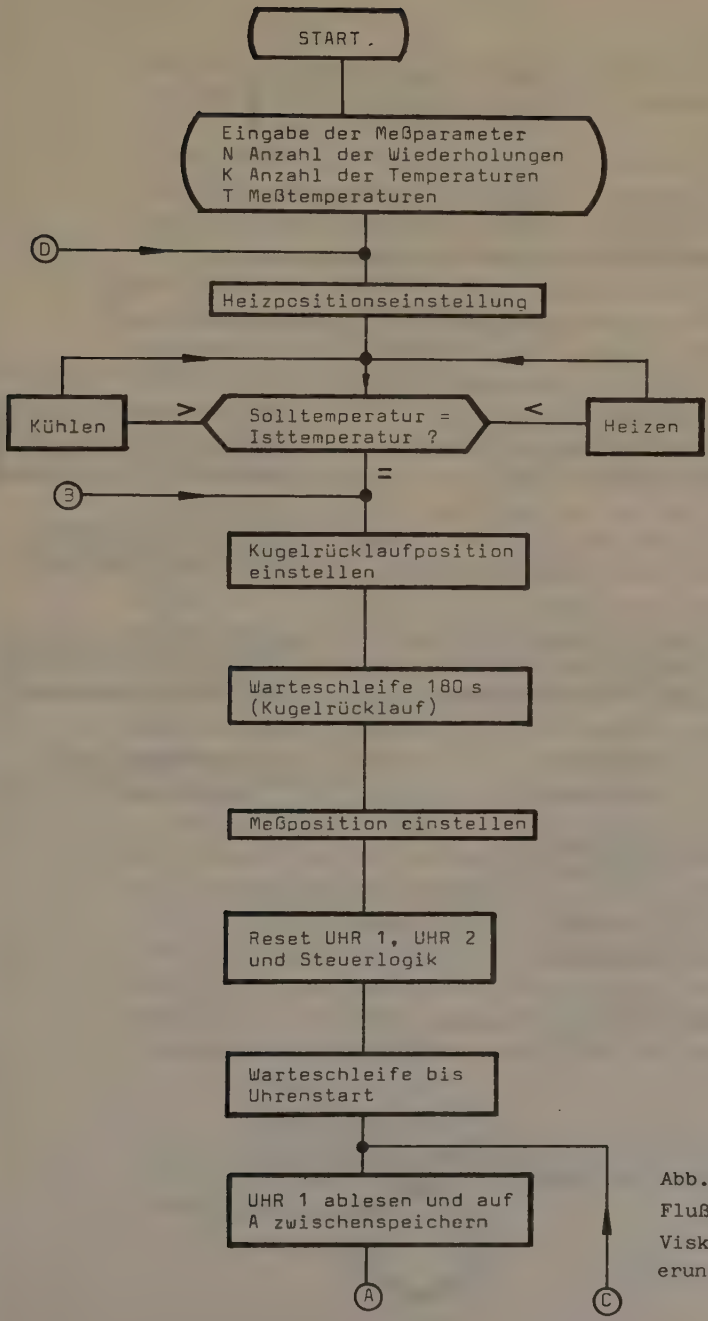
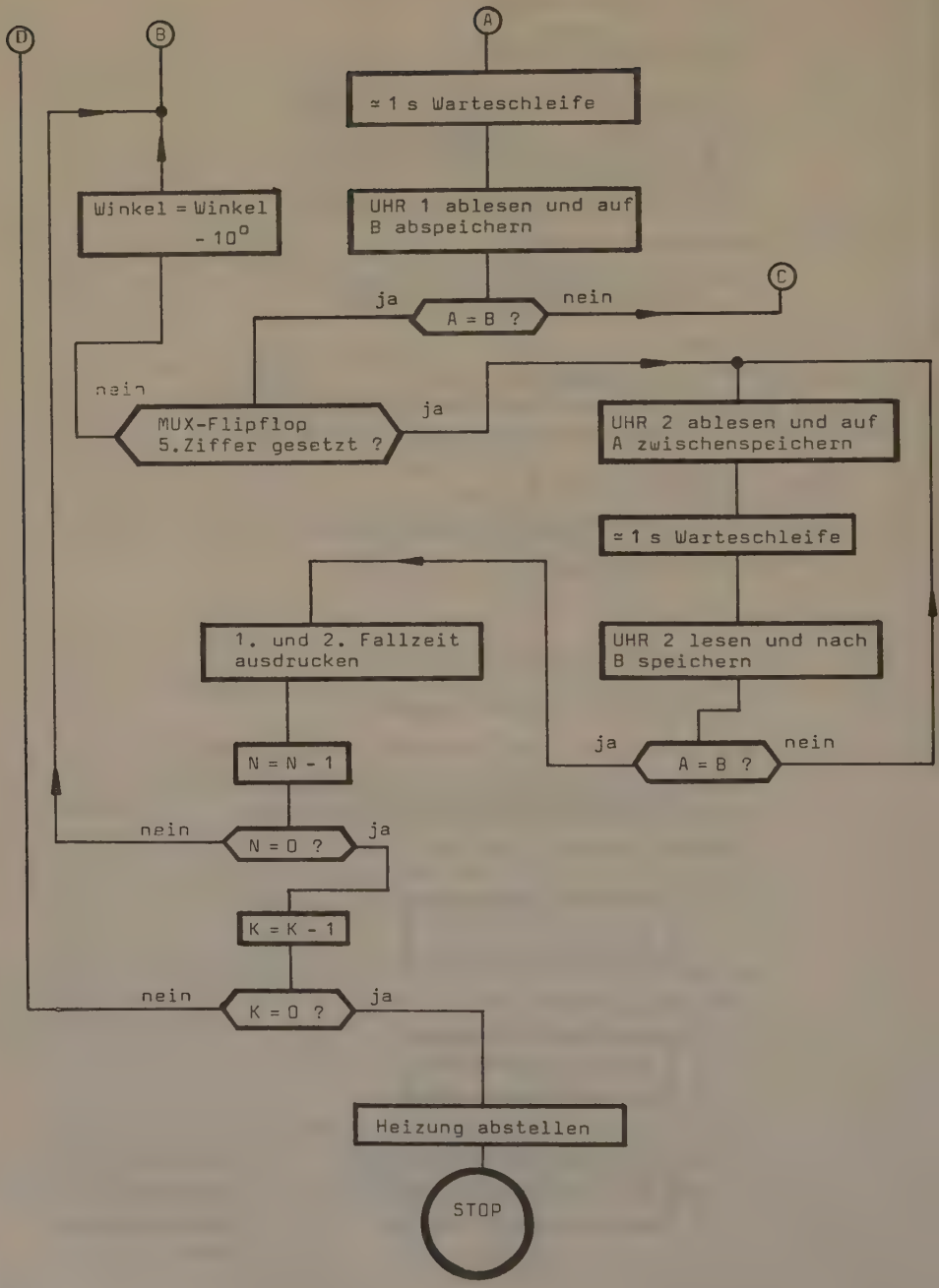


Abb. 3.6 : Flußschema für Viskosimetersteuerung


A
B
C
D
≈ 1 s Warteschleife
UHR 1 ablesen und auf B abspeichern
A = B ?
ja
nein
Winkel = Winkel - 10°
MUX-Flipflop 5.Ziffer gesetzt ?
nein
ja
UHR 2 ablesen und auf A zwischenspeichern
≈ 1 s Warteschleife
1. und 2. Fallzeit ausdrucken
UHR 2 lesen und nach B speichern
A = B ?
ja
nein
N = N - 1
N = 0 ?
nein
ja
K = K - 1
K = 0 ?
nein
ja
Heizung abstellen
STOP

gestanzt und über den Streifenleser des Ein-/Ausgabeterminals (TTY) in den Viskosimeterrechner eingelesen*.

Nachfolgend wird die Arbeitsweise des Programmes anhand des Flußschemas erläutert (Abb. 3.6). Nach dem Start des Programmes werden zunächst die Portbausteine initialisiert und die Eingabeparameter vom Benutzer angefordert. Neben der Anzahl der Wiederholungsmessungen N je Meßtemperatur und dem Fallwinkel benötigt das Steuerprogramm die Zahl K der Temperaturen, bei denen die Fallzeiten gemessen werden sollen, sowie die Solltemperaturen T_i selbst.

Da die Ziffernkodierung am Digitalthermometer-Ausgang für gleiche positive und negative Temperaturen (in ^{o}C) identisch ist und sich das Bitmuster nur im Vorzeichenbit unterscheidet, ergaben sich bei der Programmierung der Temperaturregelung Schwierigkeiten für den Fall, daß das Vorzeichen von Soll- und Istwert unterschiedlich war. Dieses Problem konnte durch die Einführung eines Vorzeichen-Bytes, das die Vorzeichen des alten Ist- bzw. des neuen Sollwertes berücksichtigt, gelöst werden. Diese Kennung wird als Bitmuster im Regelprogramm zusammen mit der Solltemperatur abgefragt.

Nach der Einstellung der Solltemperatur, die mindestens eine Sekunde konstant bleiben muß, ändert der Prozessor die Drehrichtung des Schrittmotors und dreht das Viskosimeter in die Kugelrücklaufposition (vertikale "180^{o}"- Position). Dabei wird zwischen jedem vom Rechner erzeugten Steuerimpuls (vier pro Winkelgrad, max. 80 Hz) die Temperatur kontrolliert und ggfs. justiert, um eine höchstmögliche Konstanz der äußeren Meßbedingungen zu erzielen.

---

* PDP 11/34, Digital Equipment Corporation, Maynard, Massachusetts, USA

In dieser Stellung verweilt das Viskosimeter in einer Warteschleife (180s), bevor es in die Meßposition geschwenkt wird. Nachfolgende Reset-Signale setzen die Uhren 1 und 2 und deren Steuerlogik zurück.

Nun übernimmt das Programm die Kontrolle der Stoppuhren; der Prozessor wartet jetzt solange, bis eine Kugel die erste Lichtschranke LS1 durchquert hat. Weil der Uhrenstillstand von den Bausteinen nicht direkt indiziert wird, muß man sich zu dessen Erkennung einer etwas aufwendigen Prozedur bedienen : Zunächst werden die vier niedrigstwertigen Ziffern einer Uhr vom Rechner gelesen und zwischengespeichert. Nach einer Delay-Zeit von etwa einer Sekunde wird dieselbe Uhr erneut gelesen und der Zahlenwert mit dem Speicherinhalt verglichen. Stimmen beide Werte überein, wird das Programm fortgesetzt und getestet, ob die fünfte Ziffer der Anzeigeeinheit gesetzt ist. Dieser Test erfolgt über die Abfrage des Uhren-Multiplexsignales, das nur dann an der fünften Ziffer anliegt, wenn die gemessene Zeit >60s ist. Ein Meßwert wird nicht ausgewertet, wenn die Fallzeit < 60s ist.

In diesem Fall setzt das Programm den Neigungswinkel des Viskosimeters um 10° herab und springt in die Kugelrücklaufroutine.

War die Fallzeit der ersten Kugel > 60s, wird der Stillstandstest für die zweite Kugel wiederholt. Anschließend folgt die Ausgabe der Zahlenwerte und das Dekrementieren von N. Bei N = 0 übernimmt das Programm den nächsten Sollwert aus der Temperaturliste, fährt die Temperatur nach und beginnt mit einem neuen Experiment mit N Wiederholungsmessungen.

Während der gesamten Meßdauer erfolgt die Temperaturkontrolle in Abständen von 400ms. Nach Abarbeitung aller Programmschritte schaltet der Prozessor die Heizung des Ther-

mostaten ab.

3.6 Auswahlkriterien für die Viskosimeterkugeln und die NMR-Rohre

Im kommerziellen Viskosimeter nach Höppler wird zur Fallzeitbestimmung ein genormter Kugelsatz von sechs Kugeln unterschiedlicher Materialien (Glas, Nickeleisen, Stahl) verwendet, der einen Meßbereich von 0.6 bis 250 000 cP überstreicht (19). Für die modifizierte Apparatur sind diese Kugeln nicht geeignet. Die metallischen Kugeln würden die Magnetfeldhomogenität empfindlich beeinträchtigen, die eine unbedingte Voraussetzung für die hochauflösende NMR-Spektroskopie darstellt.

Das Kugelmaterial muß einerseits metallfrei und zum anderen formstabil und inert gegenüber den zu vermessenden Substanzen sein. Mehrere Werkstoffe boten sich zur Herstellung von Meßkugeln an, wovon einige (z.B. Saphir) aus Kostengründen auszuschließen waren.

Kunststoffkugeln aus Polytetrafluorethylen (PTFE) erwiesen sich zunächst zu Eichzwecken (Bestimmung der Kugelkonstanten in H_2O bidest.) als brauchbar, konnten aber zur Fallzeitmessung in organischen Flüssigkeiten nicht eingesetzt werden (Quellen, Lösungsvorgänge an der Oberfläche). Außerdem waren Ergebnisse aus Messungen, die an derselben Probe in einwöchigen Abständen wiederholt wurden, nicht reproduzierbar. Ein weiterer Nachteil zeigte sich in der großen Durchmessertoleranz von $\pm$0.1mm, die sich in ungleichmäßigem Abrollen und somit schlechter Reproduzierbarkeit der Wiederholungsmessungen äußerte (Tab. 3.2).

Fallzeiten [s]	
t_a	t_b
63.51	66.52
63.90	65.12
60.41	68.84
62.63	69.08
64.17	67.74
65.12	71.10
67.14	66.33
63.12	67.17
63.74	67.74	Mittelwert [s]
1.92	1.89	Schätzwert der Standardabweichung [s]

Tab. 3.2. Eichung von PTFE-Kugeln in H_2O : t_a: 1.Messung, t_b: 2.Messung 20 Tage später ($\emptyset$: 8.9mm , Fallwinkel 50°)

Eine Alternative bot sich in der Verwendung von Glas oder glasähnlichen Stoffen (z.B. Rubin, Al_2O_3 mit 0.2 - 0.3% Chromoxid), die in den meisten organischen Lösungsmitteln formstabil bleiben. Außerdem standen mehrere Glassorten mit unterschiedlichen Dichten zur Verfügung, die sich zur Viskositätsmessung eigneten (Kap. 4.2 und Tab. 4.2).

Die Durchmessertoleranz der verwendeten Glaskugeln wurde mit der Mikrometerschraube zu ± 0.01 mm bestimmt.

4. Viskositätsmessungen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Anforderungen an die Beschaffenheit des Probenmaterials, die Probenpräparation und die Optimierung der Geräteparameter diskutiert. Die Eichung des Meßverfahrens bildet einen weiteren Abschnitt dieses Kapitels. Dort werden die Kugelkonstanten der in den Viskositätsmessungen verwendeten Meßkugeln bestimmt. Anhand von Messungen an Substanzen mit bekannter Viskosität und Dichte werden die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft. Anschließend wird die Leistungsfähigkeit der modifizierten Kugelfall-Methode durch einen Vergleich der ermittelten Ergebnisse mit den Resultaten bekannter Meßmethoden festgestellt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels sind die Ergebnisse einiger Viskositätsbestimmungen an binären und ternären Mischungen beschrieben. Die gemessenen Daten werden in Kap. 6 mit den ^{13}C-NMR-Relaxationsdaten korreliert.

4.1 Probenvorbereitung

4.1.1 Anforderungen an das Probenmaterial

Die Ergebnisse von Viskositätsmessungen in Flüssigkeiten sind in starkem Maße abhängig von der Reinheit der Substanzen. Geringe Verunreinigungen beeinflussen die Ergebnisse, da nun nicht mehr die Viskosität einer reinen Komponente sondern die eines Gemisches bestimmt wird.

Eine Voraussetzung für die Genauiggkeit von Viskositätsmessungen ist, daß das Probenmaterial frei von Staubteilchen (Flusen, Dichtungsreste, Abrieb vom Trocknungsmaterial) sein muß. Speziell für die Bestimmungen der Visosität nach der Hier beschriebenen Kugelfall-Methode müssen die Probenflüssigkeiten folgende Kriterien erfüllen :

a) Die Dichte der Flüssigkeit ρ_{Fl} muß kleiner sein als die Dichte ρ_{Ki} der verwendeten Meßkugeln (gilt allg. für Kugelfallviskosimeter)

b) Die Probenflüssigkeit muß im Wellenlängenbereich des IR-Senders der Lichtschranke (λ_{max} 960 nm) hinreichend IR-transparent sein. Organische Flüssigkeiten erfüllen im allgemeinen diese Bedingung.

Für alle nachfolgend beschriebenen Eich- und Viskositätsmessungen wurden kommerziell erhältliche Substanzen mit einem garantierten Reinheitsgrad >99.5% verwendet*. Die Reinheit wurde kapillar-gaschromatographisch untersucht und lag in allen Fällen über dem Garantiewert (>99.8%). Außer Benzol, das nach einem Verfahren von Bergmann und Zöhrer (71) bei -20°C isotherm destilliert wurde (vor Destillation 99.85%, nach Destillation 99.98% Reinheit), wurden alle Flüssigkeiten ohne weitere Reinigung verwendet.

Für alle Proben, die auch NMR-spektroskopisch untersucht wurden, verwendete man Benzol-d6** als Lösungsmittel und Magnetfeld-Stabilisierungssubstanz.

4.1.2 Probenpräparation

Nachfolgend werden die generellen Vorschriften für das Füllen der NMR- und Viskositäts-Probenrohre beschrieben. Dabei unterscheiden sich die Füllprozeduren für Eich- und Viskositätsmessungen. Das geeichte NMR-Rohr muß für die Messung einer Substanz bzw. eines Substanzgemisches mit unbekannter Viskosität wiederverwendbar sein, d.h. das Probenrohr muß zum Einfüllen der Probe nach der Eichung

---

* Fa. MERCK, Darmstadt, Fa. FLUKA, Hannover

** Fa. RIEDEL-DE HAEN, Seelze, Deuterierungsgrad 99.8%
Reinheitsgrad 99.5%

ohne Beschädigung geöffnet werden können (Verfahren a).

Die Messungen der Relaxationszeiten T_1 und der Viskositäten von Substanzgemischen sollen in demselben Probenrohr durchgeführt werden. Weil aber exakte T_1-Messungen durch den Paramagnetismus des in der Probensubstanz gelösten Luftsauerstoff gestört würden, müssen die Proben vor den Messungen sorgfältig entgast und abgeschmolzen werden (Verfahren b).

Verfahren a: Bestimmung der Kugelkonstanten

Zur Bestimmung der Kugelkonstanten werden die gereinigten Hochpräzisions-NMR-Probenrohre* (i.D.: 8.96± 0.013 mm) mit der von Staub befreiten Eichflüssikeit (Fritte) vollständig gefüllt. Danach werden nacheinander die zwei Meßkugeln unterschiedlicher Dichte $\rho_{K1} > \rho_{K2}$ in das Meßrohr geschoben. Dabei dürfen im Flüssigkeitsraum unter und zwischen den Kugeln keine Luftblasen verbleiben, die das Abrollen der Kugeln behindern würden. Nun wird ein Teflon-Zylinder von 10 mm Länge mit einer Bohrung von 0.5 mm Durchmesser etwa 40 mm tief in das Probenrohr geschoben. Dieser Stopfen soll einerseits beim Schwenkvorgang des Viskosimeters das Eindringen von Luftblasen verhindern und andererseits die Ausdehnung der Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung ermöglichen (s. Abb. 4.1). Bei Raumtemperatur 25°C sollte der Flüssigkeitsspiegel vor dem Verschließen des Probenrohres etwa 5mm über dem Rand des Stopfens liegen. Das Rohr wird anschließend mit einem NMR-Rohr-Standardverschluß geschlossen und mit Silikonkautschuk abgedichtet. Nach den Eichmessungen kann das NMR-Rohr wieder geöffnet werden und für die Viskositätsmessungen wiederverwendet werden.

---

* Fa. WILMAD-Glassware, Buena, New Jersey, USA
Typ 513-7PP, 9"-Länge

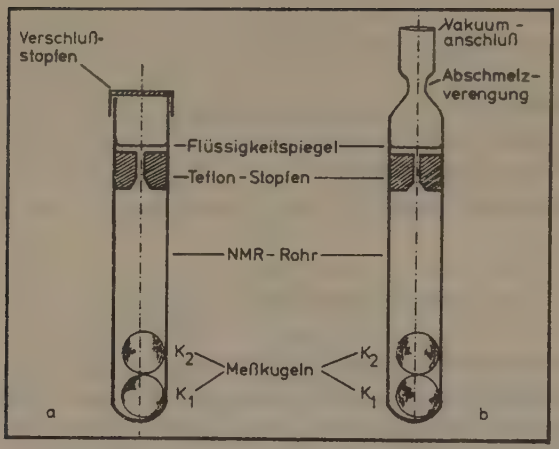


Abb. 4.1 Modifizierung der NMR-Probenrohre
a) Anwendung des Füllverfahrens a
b) Anwendung des Füllverfahrens b
(nicht maßstabsgetreu)

Verfahren b: Vorbereitung zur Viskositätsmessung

In ein NMR-Rohr, in dem zuvor die Kugelkonstanten eines Kugelpaares ermittelt wurden, werden zuerst die zwei Meßkugeln gegeben. Danach wird an das offene Ende des Probenrohres ein Glasaufsatz von etwa 60mm Länge mit einer Verengung (innerer Durchmesser : 2mm) angeschmolzen (Abb. 4.1b). Die eingewogenen und bereits gemischten Substanzen werden nun in das Rohr gefüllt. Über einen Vakuumschlauch wird das Glasrohr mit einer Vakuumapparatur verbunden. Dann wird die Probe in 5 Gefrier-Auftau-Zyklen entgast und anschließend unter Vakuum abgeschmolzen. Um Meßfehler zu vermeiden, müssen alle Proben unbedingt auf Schwebeteilchen in der

Flüssigkeit kontrolliert werden, bevor sie in das Viskosimeter eingeführt werden.

4.1.3 Optimierung der Geräteparameter und Vorbereitung der Messungen

Wie Höppler experimentell nachweisen konnte (19), ist für Messungen der dynamischen Viskosität nach der Kugelfall-Methode unbedingt laminare Strömung im Ringspalt zwischen Kugeln und Glasrohrwandung notwendig (s. Kap. 2.1). Diese Bedingung ist aber nur dann erfüllt, wenn die Reynoldszahl Re sicher < 10 ist (Gl. 2.12, (25)). Für das Beispiel

$$\eta = 0.5 \text{ cP}$$
$$\rho = 1.5 \text{ gcm}^{-3}$$
$$\varepsilon = 0.1 \text{ cm}$$

ergibt sich Re zu 5.01, wenn die Fallgeschwindigkeit mit 0.167 cm/s angenommen wird. Dies ist für das in Kap.3 beschriebene Viskosimeter (Fallstrecke = 10cm) gegeben, wenn die Fallzeit 60s beträgt. Für exakte Messungen mit diesem Viskosimeter sollte also eine Mindestfallzeit der schneller fallenden Kugel K1 von 60s nicht unterschritten werden. Da bei Temperaturerhöhung und konstanter Neigung des Probenrohres sich die Fallzeiten verkürzen, muß in einem Blindversuch außerhalb des Viskosimeters die Neigung ermittelt werden, bei der für die höchste Meßtemperatur noch die Bedingung

$$t_1 > 60\text{s}$$

erfüllt ist. Um die Gesamtmeßzeit in vernünftigen Grenzen zu halten, wird der Fallwinkel für die Messungen derart voreingestellt, daß für die Fallzeit t_i gilt :

$$60s < t_1 < 180s$$

Es zeigte sich anhand der Messungen, daß sich mit einem Neigungswinkel, bei dem die Fallzeit t_1 etwa 120s betrug, die besten Ergebnisse erzielen ließen. Tab. 4.1 zeigt die geschätzten Standardabweichungen einiger Fallzeitmessungen in Benzol mit unterschiedlichen Neigungen des Probenrohres und bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, daß die Standardabweichungen der Messungen bei Fallzeiten um 120s unabhängig von der Temperatur und Neigung einen stabilen Wert erreichen. Längere Fallzeiten (durch Veränderung des Winkels) sind nicht erforderlich und würden die Meßdauer unnötig verlängern.

Kugel	t_{K1}[s]	[°C]	Fallwinkel [grd]	s_{t1}[s]
K1	69.5	30.0	60	1.22
	101.8	30.0	70	0.96
	134.6	30.0	75	0.76
	201.8	30.0	80	0.79
	60.4	40.0	60	1.27
	87.1	40.0	70	0.87
	117.2	40.0	75	0.73
	174.9	40.0	80	0.84

Tab. 4.1 Abhängigkeit der Standardabweichung der Fallzeiten vom Fallzeitmittelwert einer Messung

Nach dem Einführen des Probenrohres in die Halterung und dem Verschließen des Viskosimeters wird das Probenrohr mit dem Temperiermantel in die "180°-Start-Position" geschwenkt (Meßrohr senkrecht, Verschluß bzw. Abschmelzstelle nach unten). Diese Position wird mit Hilfe einer geeichten Libelle überprüft und ggfs. nachjustiert, um eine definierte Startposition für den Schrittmotor des Viskosimeters zu

erzielen, die von großer Bedeutung für die Richtigkeit der Viskositätsauswertung (bzw. Kugelkonstantenberechnung) ist.

Vor Beginn der Messung müssen die IR-Sendedioden im Viskosimetergehäuse so justiert werden, daß während der Messung die Strahlungsausbeute auf der Empfängerphotodiode maximal ist. Die Kontrolle darüber erfolgt über die Messung der Photodiodenströme mit Hilfe von Drehspulinstrumenten (s. Kap. 3). Danach wird der Verstärkungsfaktor der Empfängerverstärker über zwei Potentiometer in der Weise eingestellt, daß bei Unterbrechung des Lichtstrahles durch die Meßkugeln die Schaltspannung der Komparatorschaltung überschritten wird und der Start- bzw. Stopp-Impuls für die Stoppuhren ausgelöst wird.

Zur Temperierung wurde für alle Messungen Wasser verwendet. Um Störungen der Messungen bei Temperaturerhöhung durch Blasenbildung im Wasser gelöster Gase (CO_2,O_2) zu vermeiden, wurde das Temperiermittel vor jeder Langzeitmessung etwa 30 Minuten auf 90°C erhitzt.

4.2 Eichung : Berechnung der Kugelkonstanten

Für die Bestimmung der dynamischen Viskosität nach der Kugelfall-Methode gilt Gl. 2.11, in die eine Proportionalitätskonstante (Kugelkonstante) K_{Ki} eingeht.

$$\eta = K_{Ki} \cdot t_i \cdot (\rho_{Ki} - \rho_{Fl}) \cdot \cos \alpha \qquad (2.11)$$

mit $i = 1, 2$ für 1. und 2. Kugel

Die Konstante berücksichtigt die Fallstrecke, die geometrischen Faktoren des Fallrohres und der Meßkugel sowie Reibungseffekte. Aus Messungen der Fallzeit für eine definier-

te Meßstrecke - die absolute Länge muß nicht bekannt sein - ist diese Konstante bestimmbar, wenn neben der Viskosität auch die Dichte ρ der Eichflüssigkeit bekannt ist.

Die Abhängigkeit der Kugelkonstanten von der Temperatur läßt sich bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeiten von η und ρ ermitteln. Die Kugelkonstanten K_{Ki} berechnen sich mit Gl. 4.1 zu

$$K_{Ki}(T) = \frac{\eta(T)}{t_i \cdot (\rho_{Ki} - \rho_{Fl}(T)) \cdot \cos \alpha} \qquad (4.1)$$

Die Dichten der Meßkugeln wurden aus ihren Volumina und Massen berechnet. Die Masse wurde mit einer Analysenwaage bestimmt (Genauigkeit : 10^{-4}g). Der Durchmesser der Kugeln wurde mit einer Mikrometerschraube (Ablesegenauigkeit : $\pm$0.005mm) an 10 verschiedenen Meßpunkten ermittelt; mit dem Mittelwert wurde die Dichte berechnet. Man erhielt für die zur Verfügung stehenden Glassorten die in Tab. 4.2 aufgeführten Dichten. Aufgrund der sehr kleinen linearen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta l/l$ der verwendeten Glassorten ($<10^{-5}$/K) waren die Dichteänderungen der Meßkugeln im betrachteten Temperaturintervall von 15-60 °C vernachlässigbar gering.

Material	[g cm^{-3}]	$\Delta l/l$ [K^{-1}]
SK 2 (opt.)	3.557	$2 \cdot 10^{-6}$
Kristallglas	3.297	$5 \cdot 10^{-6}$
Duran^{R}-50	2.222	$3.2 \cdot 10^{-6}$
Weichglas	2.586	$9 \cdot 10^{-6}$

Tab. 4.2 Dichten und lineare Ausdehnungskoeffizienten der für die Meßkugeln verwendeten Glassorten

Zur Bestimmung der Kugelkonstanten und deren Temperaturabhängigkeit war eine Serie von Eichmessungen an einer Flüssigkeit mit bekannter Dichte und Viskosität erforderlich. Es wurden Messungen an Proben mit tridestilliertem Wasser durchgeführt. Wasser erschien zu Eichzwecken besonders geeignet, da die Temperaturabhängigkeiten für Dichte und Viskosität sehr genau bekannt sind (72). Die Reproduzierbarkeit der Fallzeiten während den Messungen von etwa 1 Stunde Meßdauer je Meßtemperatur (bei 10 Wiederholungsmessungen) erwies sich als zufriedenstellend. Die Schätzwerte der Standardabweichungen lagen für beide Meßkugeln zwischen 0.5 und 0.8 s. Bei der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Eichung wurde nach 10 Tagen unter identischen Meßbedingungen - die Kugeln befanden sich während dieser Zeit im Probenrohr unter Wasser - eine 10%ige Fallzeitverlängerung festgestellt. Die Streuung der Meßwerte blieb jedoch unverändert (s = 0.5 - 0.8s, Abb. 4.2).

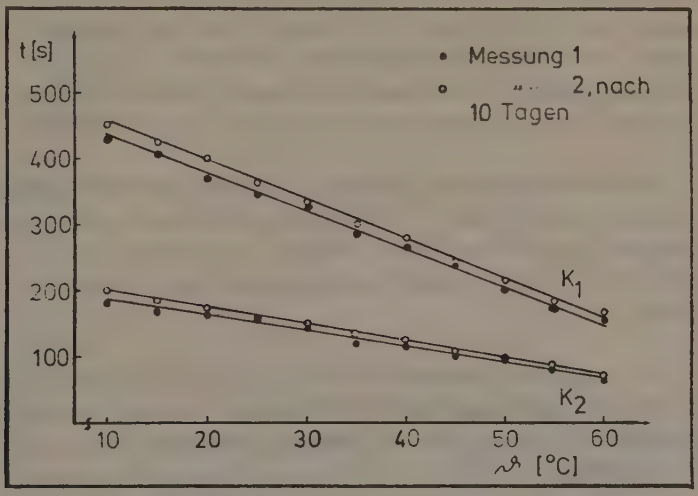


Abb. 4.2 Kugelfallzeiten als Funktion der Temperatur, Langzeitverhalten der Meßkugeln in tridestilliertem Wasser

●: 1. Messung, o : 2. Messung nach 10 Tagen

Diese Fallzeitverlängerungen sind auf Oberflächenreaktionen (Hydratisierung) und Quellen der Glaskugeln zurückzuführen.

Das Quellen der Kugeln in Wasser verkleinert den Ringspalt zwischen Kugeln und Probenrohr. Da die Differenz aus Kugel- und Rohrradius sehr klein ist (=0.02mm), ist dieser Effekt nicht vernachlässigbar klein; er führt zu einer Verringerung der Fallgeschwindigkeit und damit zu Fallzeitverlängerungen.

Die gleichen Versuche wurden mit den organischen Flüssigkeiten Cyclopentanon, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeiten der Dichten und der Viskositäten sind bekannt und wurden verschiedenen Tabellenwerken (72, 73, 74) entnommen. Bei keiner dieser Flüssigkeiten zeigte sich ein Langzeiteffekt auf die Kugelkonstanten, wie er bei der Eichung mit Wasser beobachtet worden war. Aus diesem Grund wurden für die Eichungen der Kugeln nur diese Flüssigkeiten verwendet. Die Frage, ob eine Abhängigkeit der Kugelkonstante von der Eichsubstanz vorliegt, wird an anderer Stelle (Kap. 4.3) diskutiert.

Jede Rohr-Kugelpaar-Kombination mußte gesondert geeicht werden, da aufgrund der Durchmessertoleranzen der Kugeln ($\pm$0.03mm) und der NMR-Rohre ($\pm$0.013) die Fallzeiten in verschiedenen Rohr-Kugelpaar-Kombinationen unterschiedlich waren.

Die Auswertung der Meßergebnisse (Berechnung der Kugelkonstanten) erfolgte über das Programm AUSW an einem Minirechner PDP 11/34. Das FORTRAN-Quellprogramm ist in Anhang B1 aufgeführt.

4.2.1 Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Kugelkonstanten

In einem mit reinem Benzol gefüllten NMR-Rohr (Verfahren a, Kap. 4.1.1) wurden die Fallzeiten der zwei Glaskugeln K1 und K2 (Dichte $\rho_{K1}=3.197\ gcm^{-3}$, $\rho_{K2}=2.222\ gcm^{-3}$) unter den vorgegebenen Fallwinkeln $\alpha=60^{o}$ und $\alpha=70^{o}$ gemessen. Die Messungen wurden bei mehreren Temperaturen durchgeführt, um die Temperaturabhängkeit der Kugelkonstanten zu ermitteln. Die Fallzeitmessungen wurden je Temperatur 15mal wiederholt. Abb. 4.3 zeigt die berechneten Kugelkonstanten für die Rohr-Kugelpaar-Kombination KR1 (Viskosimeterneigung 60^{o}). Die Ergebnisse der Messungen unter dem Neigungswinkel $\alpha=70^{o}$ sind in Abb. 4.4 dargestellt.

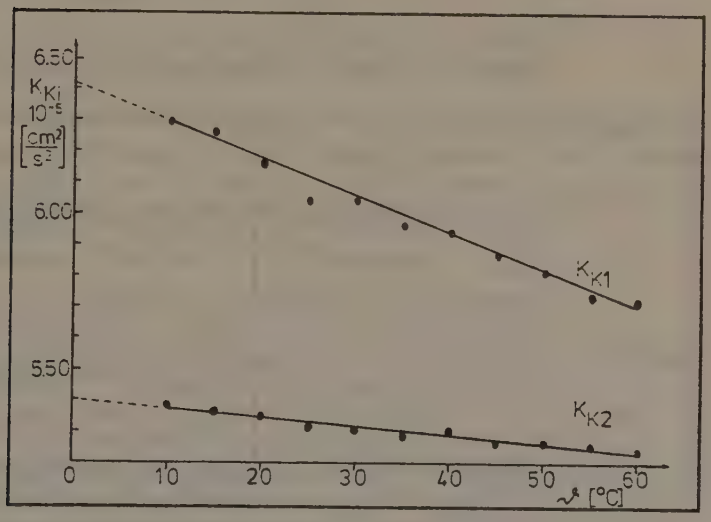


Abb. 4.3 Temperaturabhängigkeit der Kugelkonstanten, ermittelt in Benzol (Neigungswinkel $\alpha=60^{o}$)

Messungen mit $<60^{o}$ erwiesen sich wegen der zu kurzen Fallzeiten der Kugel 1 (>60s) als nicht sinnvoll;

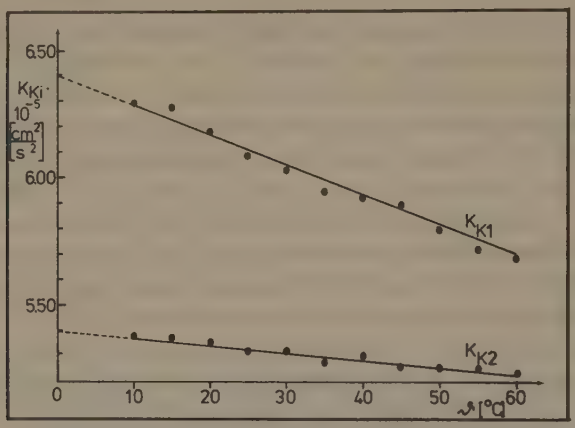


Abb. 4.4 Temperaturabhägigkeit der Kugelkonstanten, ermittelt in Benzol (Neigungswinkel α=70°)

Kugel		Winkel α = 60°	Winkel α = 70°	
K1	a	$6.420 \cdot 10^{-5}$	$6.409 \cdot 10^{-5}$	cm^2/s^2
	ß	$-1.191 \cdot 10^{-7}$	$-1.191 \cdot 10^{-5}$	cm^2/s^2K
	s	$2.81 \cdot 10^{-7}$	$3.21 \cdot 10^{-7}$	cm^2/s^2
K2	a	$5.406 \cdot 10^{-5}$	$5.405 \cdot 10^{-5}$	cm^2/s^2
	ß	$-2.98 \cdot 10^{-8}$	$-2.90 \cdot 10^{-8}$	cm^2/s^2K
	s	$1.71 \cdot 10^{-7}$	$2.16 \cdot 10^{-7}$	cm^2/s^2

Tab. 4.3 Parameter und Reststreuungen der Regressionsgeraden bei Messungen mit unterschiedlichen Viskosimeterneigungen (Messungen in Benzol mit Rohr-Kugelpaar-Kombination KR1)

Viskosimeterneigungen >70° waren wegen der erheblichen Fallzeitverlängerung für Kugel 2 ebenfalls ungeeignet.

Um den Einfluß der Viskosimeterneigung auf die Kugelkonstante zu überprüfen, wurden die Parameter der Regressionsgeraden (Achsenabschnitt a und Regressionskoeffizient ß) verglichen, die die Temperaturabhängigkeiten der Kugelkonstanten beider Meßreihen beschreiben. In Tab. 4.3 sind die Parameter der Geraden und die Reststreuungen s der Anpassungen verzeichnet.

Es wurden t-Tests für den Vergleich der Achsenabschnitte a_1 und a_2 bzw. der Regressionskoeffizienten $ß_1$ und $ß_2$ durchgeführt für $\alpha=60°$ (1) und $\alpha=70°$. Geprüft wurde die Nullhypothese

$$H_o : a_1 = a_2$$

über die in Anhang B2 aufgeführten Gleichungen.

Der Vergleich der beiden für die Temperaturabhängigkeit einer Kugelkonstante ermittelten Regressionskoeffizienten $ß_1$ und $ß_2$ (für $\alpha=60°$ bzw. 70°) erfolgte ebenfalls über einen t-Test, für den die Nullhypothese lautet

$$H_o : ß_1 = ß_2.$$

Die Prüfgröße $\hat{t}$ wird nach der Rechenvorschrift in Anhang B2 bestimmt (75).

Die Ergebnisse der Berechnung der Prüfgrößen $\hat{t}_a$ und $\hat{t}_ß$ sind in Tab. 4.4 zusammengefaßt. Zur Berechnung wurden die in Tab. 4.3 aufgeführten Daten verwendet.

Wie aus Tab. 4.4 zu ersehen ist, sind in allen Fällen die berechneten Prüfgrößen (für $\alpha=0.05$) kleiner als die zugehörigen Werte der t-Verteilung. Es können in allen

Fällen die Nullhypothesen $a_1=a_2$ bzw. $ß_1=ß_2$ nicht abgelehnt werden, d.h. die beiden verglichenen Regressionsgeraden sind auf dem 5%-Niveau nicht signifikant zu unterscheiden. Die Kugelkonstanten im gemessenen Temperaturintervall sind unabhängig vom Neigungswinkel des Viskosimeters.

Kugel	berechnete Werte		$\hat{t}_a$	$\hat{t}_ß$
K1	s_a [cm²/s²]	$2.66 \cdot 10^{-7}$	0.924	---
	$s_ß$ [cm²/s²K]	$6.63 \cdot 10^{-7}$	----	0.0
	$t_{8;0.05}$ *)	2.306 *)	(75)	
K2	s_a [cm²/s²]	$1.71 \cdot 10^{-7}$	0.131	----
	$s_ß$ [cm²/s²K]	$4.26 \cdot 10^{-9}$	----	0.132
	$t_{8;0.05}$	2.306	(75)	

Tab. 4.4 Berechnung der Prüfgrößen $\hat{t}_a$ und $\hat{t}_ß$ für den Vergleich der Regressionsparameter über den t-Test. Für s wurde der Mittelwert aus den in Tab . 4.3 verzeichneten Werten verwendet.
*) zweiseitiger Test

4.2.2 Bestimmung der Kugelkonstanten in unterschiedlichen Eichflüssigkeiten

Ergeben sich bei gleicher Meßtemperatur in verschiedenen Eichflüssigkeiten unterschiedliche Kugelkonstanten, so wird das Viskositätsmeßverfahren unbrauchbar. Deshalb mußte in weiteren Experimenten überprüft werden, ob Messungen mit verschiedenen Eichflüssigkeiten identische Ergebnisse für die Kugelkonstanten liefern.

Hierzu wurden temperaturabhängige Fallzeitmessungen mit der Kugelpaar-Rohr-Kombination KR2 in Benzol, Cyclopentanon und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt.

Die Kugelkonstanten K_{K1} und K_{K2} - bestimmt mit diesen drei Eichsubstanzen - sind in Abb. 4.5 gegen die Temperatur aufgetragen. Durch die Meßpunkte wurden Regressionsgeraden mit den Parametern a und ß gelegt. Die Parameter sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

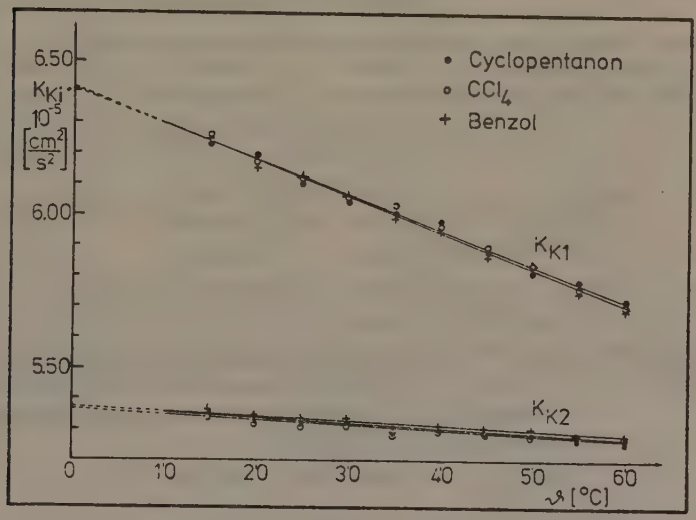


Abb. 4.5 Kugelkonstanten der Kugelpaar-Rohr-Kombination KR2 als Funktion der Temperatur
(Benzol : +, Cyclopentanon : ●,
Tetrachlorkohlenstoff : 0)

Um zu prüfen, ob die in den verschiedenen Flüssigkeiten gemessenen Kugelkonstanten voneinander abwichen, wurden die Regressionsparameter den in Kap. 4.2.1 beschriebenen t-

Tests unterworfen. Die Testparameter sowie die errechneten Prüfgrößen sind in Tab. 4.5 verzeichnet.

Es erfolgte die Prüfung der Nullhypothesen

$H_o : a_1=a_2 , a_1=a_3 , a_2=a_3$ und
$H_o : ß_1=ß_2 , ß_1=ß_3 , ß_2=ß_3 .$

Kugel			Cyclo-pentanon	Tetrachlor-kohlenstoff	Benzol
K1	a	$[10^{-5}cm^2/s^2]$	6.424	6.427	6.420
	ß	$[10^{-7}cm^2/s^2K]$	-1.19	-1.20	-1.19
	s	$[10^{-7}cm^2/s^2]$	1.30	1.45	1.19
K2	a	$[10^{-5}cm^2/s^2]$	5.374	5.369	5.372
	ß	$[10^{-7}cm^2/s^2K]$	-0.139	-0.155	-0.165
	s	$[10^{-7}cm^2/s^2]$	1.26	1.50	1.16

Tab. 4.5 Parameter und Reststreuungen der Regressionsgeraden der Kugelkonstanten in unterschiedlichen Eichflüssigkeiten
($\rho_{K1}=3.557\ gcm^{-3}$, $\rho_{K2}=2.586\ gcm^{-3}$)

Durch den Test nach Fisher wurde sichergestellt, daß die Reststreuungen s der Anpassung nicht signifikant (S=90%) verschieden waren.

Der Vergleich der in Tab. 4.6 aufgeführten t-Werte mit den entsprechenden Tabellenwerten (75) macht deutlich, daß die Nullhypothesen auf dem 5%-Niveau in keinem Fall abgelehnt werden können. Daraus ist zu schließen, daß die aus

den Messungen in unterschiedlichen Eichsubstanzen ermittelten Kugelkonstanten für eine definierte Temperatur gleich sind.

Kugel	Prüfgröße $\hat{t}_{a_{ij}}$			Prüfgröße $\hat{t}_{a_{ij}}$		
	a_1a_2	a_1a_3	a_2a_3	$ß_1ß_2$	$ß_1ß_3$	$ß_2ß_3$
K1	0.578	0.770	1.348	0.245	0.0	0.245
K2	0.963	0.385	0.578	0.391	0.636	0.244
$t_{8;0.05}$= 2.306 *) (75)						

Tab. 4.6 Vergleich der Parameter der Regressionsdaten; Indizierung : Cyclopentanon (1), Tetrachlorkohlenstoff (2), Benzol (3); mit s_a= $1.16 \cdot 10^{-7} cm^2/s^2$ und $s_ß$= $2.89 \cdot 10^{-9} cm^2/s^2K$ für beide Kugeln, *) zweiseitiger Test

In weiteren Messungen wurden Meßkugeln verschiedener Glassorten untersucht. Wie statistisch abgesichert wurde (t-Test), waren die Kugelkonstanten weder vom eingestellten Neigungswinkel noch von der verwendeten Eichflüssigkeit abhängig.

4.3 Abschätzung des Fehlers der Kugelkonstanten

Die Berechnung der Kugelkonstanten K_{Ki} erfolgte über die Bestimmungsgleichung 4.1, deren Faktoren alle fehlerbehaftet sein können. Um den Einfluß der Meßfehler auf das Ergebnis der Kugelkonstanten-Berechnung zu untersuchen, wurde eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Eine grobe Schätzung des (relativen) Größtfehlers kann nach Gl. 4.2 vorgenommen werden. Der wahrscheinliche Fehler, der im

allgemeinen kleiner als der geschätzte Größtfehler ist, wird für die Messungen weiter unten (Gl. 4.3) berechnet.

$$\frac{\Delta K_{Ki}}{K_{Ki}} = \frac{\Delta\eta}{\eta} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta\Delta\rho}{\Delta\rho} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \qquad (4.2)$$

Werden die Fehler der zugrundegelegten Viskositäten und Dichten als hinreichend klein angenommen,

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} \;,\frac{\Delta\Delta\rho}{\Delta\rho} < 0.5\%$$

so zeigte sich, daß der Fehler in der Einstellung der Neigung den größten Einfluß auf die Berechnung der Kugelkonstanten ausüben. Mit α=60° und $\Delta\alpha$=1° erhält man

$$K_{Ki} = K_{Ki}(0.005 + 0.01 + 0.005 + 0.02) = 0.04\ K_{Ki}$$

Durch die Installation einer Winkelskalierung am Viskosimeterfuß mit einer Teilung von 0.5° konnte der Ablesefehler des Fallwinkels von ±1° auf ±0.1° herabgesetzt werden. Tab. 4.6 zeigt anhand eines Beispieles die zu erwartenden wahrscheinlichen Fehler der Kugelkonstanten K_{Ki} vor und nach der Anbringung der besser aufgelösten Winkelskala.

α	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$	$\frac{\Delta t}{t}$	$\frac{\Delta\Delta\rho}{\Delta\rho}$	$\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$	$\frac{\Delta K_{Ki}}{K_{Ki}}$
±1°	0.005	0.01	0.005	0.02	0.04
±0.1°	0.005	0.01	0.005	0.002	0.022

Tab. 4.6 Schätzung des Größtfehlers der Kugelkonstanten

ρ_i : 3.557 gcm^{-3}

t : 67.6 s

$\eta^{25}_{\text{Cyclopentanon}}$: 1.070 cP (Erl. s. Text)

Da im allgemeinen der zu erwartende Fehler kleiner als der Größtfehler ist, berechnet man für Präzisionsmessungen den mittleren Fehler der Zielgröße mit Hilfe der Schätzwerte der Standardabweichungen der gemessenen Größen nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Wenn alle Parameter der Gl. 4.1 fehlerbehaftet wären, erhält man für den wahrscheinlichen Fehler s_{Ki} der Kugelkonstante K_{Ki} Gl. 4.3

$$s_{Ki} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)^2 \cdot s_\eta^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial t_i}\right)^2 \cdot s_{ti}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \Delta\rho}\right)^2 \cdot s_{\Delta\rho}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)^2 \cdot s_\alpha^2} \qquad (4.3)$$

Wenn die Literaturdaten für Dichten und Viskositäten mit einem systematischen Fehler behaftet wären, so wirkte sich dieser Fehler auch auf die Berechnung der Kugelkonstanten aus. Dieser Fall soll jedoch für die Berechnungen ausgeschlossen sein.

Unter der Annahme, $s_{\Delta\rho}$, $s_\eta = 0$, vereinfacht sich Gl. 4.3 zu Gl. 4.4

$$s_{Ki} = \sqrt{\left(-\frac{\eta}{\Delta\rho \cdot \cos\alpha} \cdot \frac{1}{t_i^2}\right)^2 \cdot s_{ti}^2 + \left(\frac{\eta \cdot \sin\alpha}{\Delta\rho \cdot t_i \cdot \cos^2\alpha}\right)^2 \cdot s_\alpha^2} \qquad (4.4)$$

Berechnungen mit einigen aus den Experimenten ermittelten Meßwerten ergaben die in Tab. 4.8 verzeichneten mittleren Fehler für die Kugelkonstanten. Bei den Berechnungen wurden Zahlenwerte für Standardabweichungen s_{ti} verwendet, die im Laufe der Messungen erhalten wurden.

Die errechneten Fehler werden bei der Abschätzung der mittleren Fehler der Viskositäts- und Dichtebestimmung den Berechnungen als Richtwerte zugrundegelegt.

Der Abb. 4.5 ist zu entnehmen, daß in diesem Experiment die Kugelkonstanten unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten der Kugeln (Tab. 4.2) und der NMR-Rohre ($\Delta l/l = 3.2 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$) zurückzuführen. Für den Fall Kugel K1 (SK2 opt.) - NMR-Rohr vergrößert sich der Ringspalt mit steigender Temperatur. Daraus resultiert eine Verkürzung der Fallzeiten, was eine Verkleinerung der Kugelkonstanten K_{K1} zur Folge hat. Aus den Meßwerten (Abb. 4.5) läßt sich ein Temperaturkoeffizient für K_{K1} bestimmen, der etwa um einen Faktor 10 kleiner ist als der lineare Ausdehnungskoeffizient dieser Kugel. Strömungseffekte (Wandeffekte) im sehr kleinen Ringspalt (Differenz R - r ($\varnothing_{K1}$:8.97 mm, $\varnothing_{K2}$:8.94 mm, innerer Rohrdurchmesser : 9.00 mm) verlängern die Fallzeiten und vergrößern somit K_{K1}. Hierdurch kann erklärt werden, daß der Temperaturkoeffizient von K_{K1} nicht allein durch den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Kugelmaterials beeinflußt wird.

Der Ringspalt im Fall Kugel K2 (Weichglas)- NMR-Rohr wird mit steigender Temperatur kleiner, woraus ein Ansteigen von K_{K2} resultieren müßte. Geringere Wandeffekte aufgrund des (absolut) größeren Ringspaltes kompensieren den Effekt der linearen Ausdehnungskoeffizienten dieser Kugel. Dies führt zu dem beobachteten Temperaturkoeffizienten von K_{K2} in Abb. 4.5. Durch diese Überlegungen können die verschiedenen Steigungen der Geraden in Abb. 4.5 erklärt werden.

Kugel	s_{ti} [s]	$s_\alpha \cdot 10^2$	s_{Ki} [cm^2/s^2] $\cdot 10^6$	$v = s_{Ki}/K_{Ki}$ [%]
	0.0	0.6667	1.3148	1.09
	0.4	0.6667	1.5009	1.24
	0.8	0.6667	1.9484	1.61
	1.2	0.6667	2.5236	2.08
K1				
	0.0	0.3333	0.6592	0.54
	0.4	0.3333	0.9741	0.80
	0.8	0.3333	1.5787	1.30
	1.2	0.3333	2.2505	1.86
	0.0	0.6667	0.8917	1.09
	0.4	0.6667	0.9152	1.11
	0.8	0.6667	0.9824	1.20
K2				
	0.0	0.3333	0.4458	0.54
	0.4	0.3333	0.4912	0.60
	0.8	0.3333	0.6072	0.74

Tab. 4.8 Mittlerer Fehler der berechneten Kugelkonstanten bei unterschiedlichen Standardabweichungen s_{ti} (Fallzeit) und s_α (Viskosimeterneigung, $\alpha = 60^\circ$), Beispiel Cyclopentanon:
Fallzeiten t_1=67.65 s, t_2=159.19 s,
$K_{K1} = 1.2108 \cdot 10^{-4} cm^2/s^2$, $K_{K2} = 0.8204 \cdot 10^{-4} cm^2/s^2$,
η = 1.072 cP, $\rho = \rho_{Ki} - \rho_{Eichfl.}$,
ρ_{K1}= 2.6126 gcm^{-3}, ρ_{K2}= 1.6416 gcm^{-3}
v : Variationskoeffizient
s_α: 0.6667 10^{-2} $\hat{=}$ $\alpha \pm 0.2^\circ$
0.3333 10^{-2} $\hat{=}$ $\alpha \pm 0.1^\circ$

4.4 Messungen der Viskositäten von Toluol, Cyclopentanon, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan

Anhand von Messungen an Flüssigkeiten mit bekannter Temperaturabhängigkeit der Viskosität und Dichte wurde untersucht, ob das beschriebene Meßverfahren zur Bestimmung der Viskosität und Dichte einer Flüssigkeit verwendet werden kann. Diese Messungen wurden mit Kugeln durchgeführt, deren Kugelkonstanten in Benzol und Cyclopentanon ermittelt wurden. Die Viskositätsbestimmung von Cyclopentanon erfolgte mit Kugeln, deren Konstanten in Benzol ermittelt wurden.

Da nur Kugeln mit unterschiedlicher Dichte, nicht aber mit verschiedenen Durchmessern zur Verfügung standen, beschränkten sich die Messungen auf einen Viskositätsbereich von 0.3 - 3.0 cP. Experimente an Flüssigkeiten mit größerer Viskosität erfordern Meßkugeln mit geringerem Durchmesser und wurden wegen des zu großen Meßzeitaufwandes mit den zur Verfügung stehenden Kugeln nicht ausgeführt.

Aus Messungen der Fallzeiten nach der modifizierten Kugelfall-Methode wurden die Viskositäten von Toluol, Cyclopentanon, Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Cyclohexan bestimmt, deren Dichten und Viskositäten bereits gut bekannt sind (72, 73 und Ref. darin). Die NMR-Rohre wurden für diese Messungen nach Verfahren a (Kap. 4.1) gefüllt.

Die Ermittlung der Viskosität über Gl. 2.11 setzt die Kenntnis der Dichte der untersuchten Flüssigkeit voraus. Da aber in den meisten Fällen die Dichte von Gemischen nicht bekannt ist, muß diese mit Gl. 3.1 berechnet werden.

Die mit Hilfe der gemessenen Fallzeiten berechneten Dichten von CCl_4 bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abb. 4.6 aufgetragen. Die Streuung der aus den Meßwerten errechneten Dichten war relativ groß, so daß eine Präzisionsbestimmung der Dichte nach der Kugelfall-Methode un-

möglich erschien. Hier erhob sich die Frage, mit welcher Genauigkeit die Viskosität unter Verwendung der berechneten Dichten bestimmt werden kann.

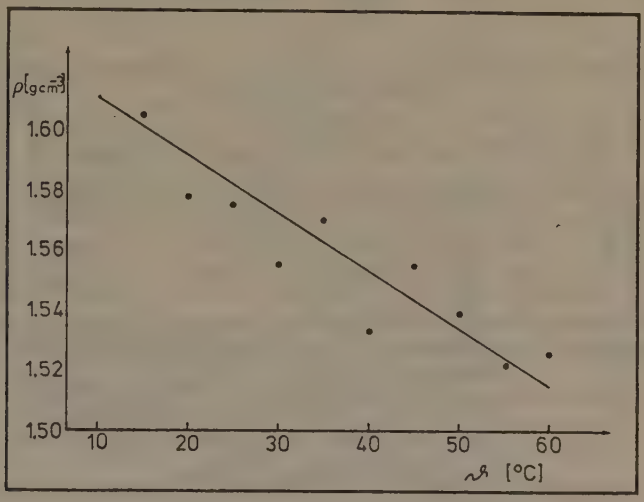


Abb. 4.6 Dichte von CCl_4 als Funktion der Temperatur, berechnet aus Kugelfallzeiten; durchgezogene Gerade : Regressiongerade durch Literaturdaten

Eine Fehlerrechnung für die Dichte nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergab die in Tab. 4.8 aufgeführten Werte (Berechnung mit Gl. B.2, Anhang B3). Für s_{t1} und s_{t2} wurden die aus den Fallzeiten errechneten ungünstigsten Schätzwerte der Standardabweichungen eingesetzt. s_{K1} und s_{K2} wurden der Fehlerrechnung für die Kugelkonstanten entnommen (Kap. 4.3, gerundete ungünstigste Werte).

Berechnungen, in denen alle Standardabweichungen systematisch verändert wurden, zeigten, daß die Streuung der berechneten Kugelkonstanten K_{K1} und K_{K2} beeinflußt wurde.

Im allgemeinen liegen die Standardabweichungen der ermittelten Dichten der gemessenen Substanzen zwischen 0.03 und 0.07 gcm^{-3}. Der prozentuale Fehler s_ρ/ρ lag in Abhängigkeit von der Dichte zwischen 3% und 8%.

Standardabweichung					
Fallzeit		Kugelkonstante		Dichte	v =
s_{t1} [s]	s_{t2} [s]	s_{K1} [cm^2/s^2]	s_{K2} [cm^2/s^2]	s_ρ [gcm^{-3}]	s_ρ/ρ [%]
0.8	0.5	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.0475	3.05
1.2	0.5	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.0590	3.80
1.2	1.0	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.0596	3.82

Tab. 4.8 Schätzwerte der Standardabweichungen s_ρ der Dichte von CCl_4 ; K_{K1}, K_{K2} aus Tab. 4.5, ρ_{K1} : 3.557 gcm^{-3}, ρ_{K2} : 2.586 gcm^{-3}, t_1 : 75.49 s, t_2 : 219.06 s (bei 25°C)
v : Variationskoeffizient

Eine Fehlerrechnung zur Viskositätsbestimmung unter Verwendung der berechneten Standardabweichungen s_{Ki} und s_{ti} sowie s_ρ ergab die in Tab. 4.9 zusammengefaßten Resultate. Die Berechnung erfolgte über Gl. B.4, Anhang B3. Für die Standardabweichungen wurden gerundete Zahlenwerte eingesetzt. Für CCl_4 ergaben die Rechnungen, daß die Viskosität bei 25°C auf etwa 4% genau bestimmt werden kann. Zu den gleichen Ergebnissen führte die Fehlerrechnung zur Viskositätsbestimmung in anderen Flüssigkeiten (Benzol, Cylopentanon). Es wurde festgestellt, daß die Viskositätsberechnungen mit den Fallzeiten der Kugel K1 um etwa einen Faktor 2 genauer waren als die Berechnungen mit den Fallzeiten der Kugel K2. Aus diesem Grund erfolgte die Bestimmung unbekannter Viskositäten mit den Fallzeiten der schneller fallenden Kugel K1 (ρ_{K1}=3.557 gcm^{-3}, ρ_{K2}=2.586 gcm^{-3}).

Kugel	s_{ti} [s]	s_{Ki} [cm^2/s^2] $\cdot 10^{-6}$	s_ρ [gcm^{-3}]	s_α	s_η [cP]	s_η/η [%]
K1	0.8	2.0	0.0600	0.0070	0.0345	3.6
	0.8	2.0	0.0600	0.0035	0.0331	3.5
	1.2	2.5	0.0600	0.0070	0.0378	4.0
	1.2	2.5	0.0600	0.0035	0.0366	3.9
K2	0.5	1.0	0.0600	0.0070	0.0551	5.8
	0.5	1.0	0.0600	0.0035	0.0541	5.7
	1.0	1.0	0.0600	0.0070	0.0563	5.9
	1.0	1.0	0.0600	0.0035	0.0555	5.8

Tab 4.9 Schätzwerte der Standardabweichung s_η der Viskosität von CCl_4 in Abhängigkeit der Standardabweichungen s_{Ki}, s_{ti}, s_α und s_ρ

In Abb. 4.7 sind die Viskositäten von CCl_4 und Cyclopentanon temperaturabhängig dargestellt. Zum Vergleich sind neben den aus den Fallzeitmessungen und Kugelkonstanten berechneten Viskositäten die entsprechenden aus der Literatur bekannten Viskositäten eingezeichnet. Die V-T-Abhängigkeit kann durch die Gl. 4.5 im untersuchten Temperatur-Intervall mit 2 Konstanten befriedigend beschrieben werden.

$$\eta = A \cdot \exp(B \cdot 1/T) \qquad (4.5)$$

Abb. 4.8 zeigt die Ergebnisse der Messungen der übrigen beiden Substanzen. In Tab. 4.10 sind die Konstanten A und B,

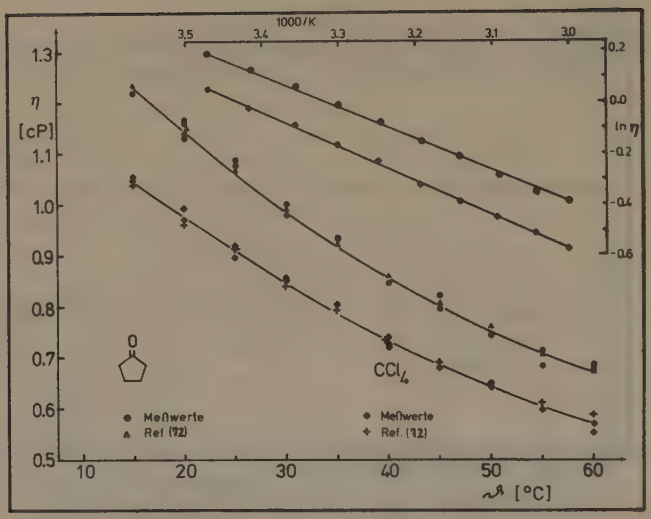


Abb. 4.7 Messung der Viskositäten von CCl_4 und Cyclopentanon (Bestimmung der Kugelkonstanten in Benzol)

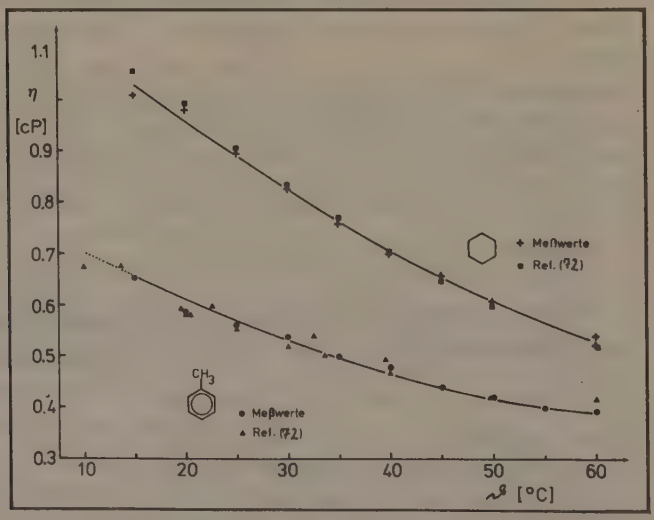


Abb. 4.8 Messung der Viskositäten von Toluol und Cyclohexan (Bestimmung der Kugelkonstanten in Cyclopentanon)

die sich aus der linearen Regression der Meßwerte aus der logarithmierten Form der Gl. 4.5 für die vier Flüssigkeiten ergaben, angegeben (Gl. 4.6).

$$\ln \eta = A + B/T \qquad (4.6)$$

Substanz	A [cP]	B [K]	r
Cyclopentanon	0.01550	1250.7	0.964
Cyclohexan	0.00864	1379.3	0.997
Toluol	0.01538	1074.7	0.995
Tetrachlor-kohlenstoff	0.01034	1336.3	0.998

Tab. 4.10 Regressionsparameter der Temperaturabhängigkeiten der Viskosität (s. Gl. 4.6)

4.5 Diskussion des entwickelten Meßverfahrens

Die Messung von kinematischen Viskositäten ν im niederviskosen Bereich von 0.5 bis 5 cSt erfolgt meist unter Verwendung von Kapillarviskosimetern oder Kugelfallviskosimetern (z.B. Ostwald-, Ubbelohde-, Vogel-Ossag-, Höpplerviskosimeter). Bis auf die Viskosimeter nach Höppler und Vogel-Ossag bietet keines der genannten Viskosimeter die Möglichkeit, direkt die dynamische Viskosität η zu bestimmen, wenn nicht die Dichte ρ der untersuchten Flüssigkeit bekannt ist. Die Dichte muß bei diesen Verfahren entweder in einer Parallelmessung zur Viskosität bestimmt werden oder sie wird Tabellenwerken entnommen. Das in dieser Arbeit entwickelte und angewandte Verfahren ermöglicht die

direkte Bestimmung der dynamischen Viskosität in einem abgeschlossenen System.

An dieser Stelle ist anzumerken, daß die Dichtebestimmung eines Gemisches häufig Probleme aufwirft, da sich die Konzentration der Probe während der Messungen durch Verdampfen verändern kann. Dadurch treten Fehler bei der Berechnung der dynamischen Viskositäten auf ($\eta = \nu \cdot \rho$), die die Richtigkeit der Ergebnisse beeinflussen. Beim Vergleich von tabellierten Viskositäten, die mit unterschiedlichen Meßmethoden ermittelt wurden, stellt man fest, daß die von verschiedenen Arbeitsgruppen unter identischen Meßbedingungen (Temperatur, Konzentration) erhaltenen Ergebnisse oft stark voneinander abwichen (74).

Nachteilig auf die Meßergebnisse wirkt sich die unvermeidbare Konzentrationsänderung bei Messungen in "offenen" Viskosimetern in Gemischen von Substanzen mit stark unterschiedlichen Dampfdrucken der Einzelkomponenten aus. Die Veränderung der Zusammensetzung führt zu einem systematischen Fehler bei der Bestimmung von η. Die Verwendung eines abgeschlossenen Meßgefäßes (abgeschmolzenes NMR-Rohr) in der oben beschriebenen Meßanordnung (Kap. 3) schließt diese Fehlerquelle aus.

Durch die Messung zweier Fallzeiten in demselben Experiment bietet das Verfahren die Möglichkeit, direkt die Dichte und anschließend die dynamische Viskosität zu ermitteln. Wie der Fehlerberechnung für die Dichte (Kap. 4.3) entnommen werden kann, ist die Dichte mit dem modifizierten Kugelfallverfahren bestimmbar. Die Viskosität niedrig viskoser Flüssigkeiten kann mit dem modifizierten Kugelfallviskosimeter auf etwa 4% genau bestimmt werden.

Ein weiterer Vorteil gegenüber den konventionellen Viskosimetern besteht in der Automatisierung des Meßverfahrens (Ablauf eines Temperatur-Programmes, Ausdrucken der Meßwer-

te). Sie erlaubt eine Bestimmung der Viskosität im unbeaufsichtigten Betrieb (z.B. Nachtexperimente).

Während bei Viskositätsmessungen mit dem Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter nur eine einmalige Eichung der Kapillare erforderlich ist, muß bei Anwendung des modifizierten Kugelfall-Verfahrens für jede Rohr-Kugelpaar-Kombination eine erneute Eichung erfolgen. Der daraus resultierende Zeitverlust wird durch den Zeitgewinn durch die Automatisierung aufgewogen.

Die benötigten Substanzmengen (15 - 18 ml) sind für Messungen nach der Kugelfallmethode oder nach der Kapillarmethode (Ubbelohde) vergleichbar.

Der größte Vorteil der Bestimmung der dynamischen Viskosität mit dem beschriebenen Verfahren liegt darin, daß an einer Probe unter gleichbleibenden Konzentrationsverhältnissen nacheinander Viskositäts- und NMR-Experimente durchgeführt werden können. Diese Kombination von Messungen an ein- und derselben Probe war bisher nicht möglich. Es mußten immer zwei parallele Messungen mit nicht identischen Substanzproben durchgeführt werden.

4.6 Viskositätsmessungen an binären und ternären Gemischen

Um die Korrelation der dynamischen Viskosität mit der ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zu untersuchen, wurden die Viskositäten einiger binärer und ternärer Gemische mit dem modifizierten Kugelfall-Verfahren bestimmt.

Da die Relaxationsexperimente an Cyclopentanon vorgenommen wurden, enthielten die Gemische neben der für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wichtigen Feldstabilisie-

rungssubstanz (Benzol-d6) Cyclopentanon. Eine dritte Substanz wurde zur Änderung der Viskositätsverhältnisse hinzugefügt, um das molekulare Reorientierungsverhalten untersuchen zu können. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kap. 6 im Zusammenhang mit den gemessenen ^{13}C-Relaxationszeiten. Alle Viskositätsmessungen wurden mit Kugeln der Dichten ρ_{K1}=3.557 gcm^{-3} und ρ_{K2}= 2.586 gcm^{-3} durchgeführt.

Im ersten Experiment wurde die dynamische Viskosität des binären Systems Cyclopentanon / Benzol-d6 temperatur- und konzentrationsabhängig untersucht. Es wurden Messungen an drei Proben unterschiedlicher Konzentration im Temperaturintervall 15-60°C durchgeführt. Die NMR-Rohre wurden nach Verfahren b (Kap. 4.1.2) gefüllt. In Abb. 4.9 sind die aus den Kugelfallzeiten und Dichte errechneten Viskositäten als Funktion der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich wurden die Viskositäten der Reinsubstanzen eingezeichnet.

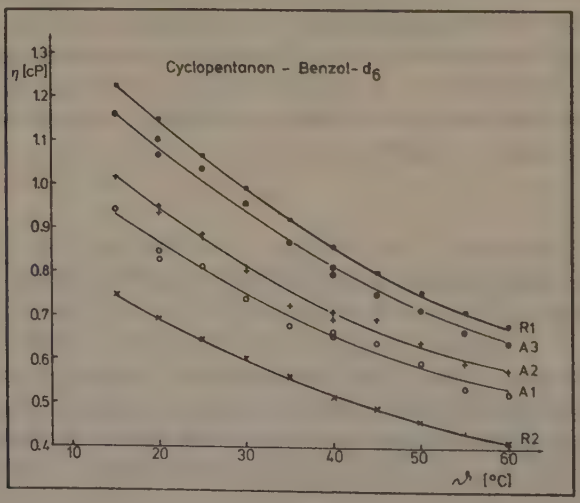


Abb. 4.9 Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität im binären Gemisch Cyclopentanon/Benzol-d6; Eichung der Kugelkonstanten in Cyclopentanon

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität kann im untersuchten Temperaturintervall befriedigend durch eine Exponentialfunktion (2 Parameter, Gln. 4.5 bzw. 4.6 und Abb. 4.7) beschrieben werden. Die Koeffizienten A und B sowie der Korrelationskoeffizient r sind in Tab. 4.12 aufgeführt.

Mischung*	Mol-% Cyclopentanon	A [cP]	B [K]	r
A1	49.95	0.01311	1226.1	0.996
A2	66.59	0.01440	1224.3	0.983
A3	90.02	0.01226	1313.3	0.998
R1	100.00	0.01425	1285.6	0.999
R2	0.0	0.00947	1258.5	0.998

Tab. 4.11 Koeffizienten der Exponentialfunktion für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität,
R1 : 100% Cyclopentanon, R2 : 100% Benzol-d6
r : Korrelationskoeffizient, für linearisierte Form der Gl. 4.6
(* s. Kap. 5 und Anhang C)

Um das Viskositäts- bzw. das molekulare Reorientierungsverhalten des Cyclopentanon in viskoser Matrix in Dreikomponentensystemen zu untersuchen, wurde dem binären Gemisch Cyclopentanon/Benzol-d6 eine dritte Komponente (Nitrobenzol) hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde mit dem Kugelfall-Viskosimeter temperaturabhängig untersucht; die Resultate der Messungen sind in Abb. 4.10 graphisch dargestelt.

Die Koeffizienten der Regression (Gl. 4.6) ergaben sich zu :

$$A = 0.01350 \quad [cP]$$
$$B = 1319.2 \quad [K]$$
$$r = 0.993$$

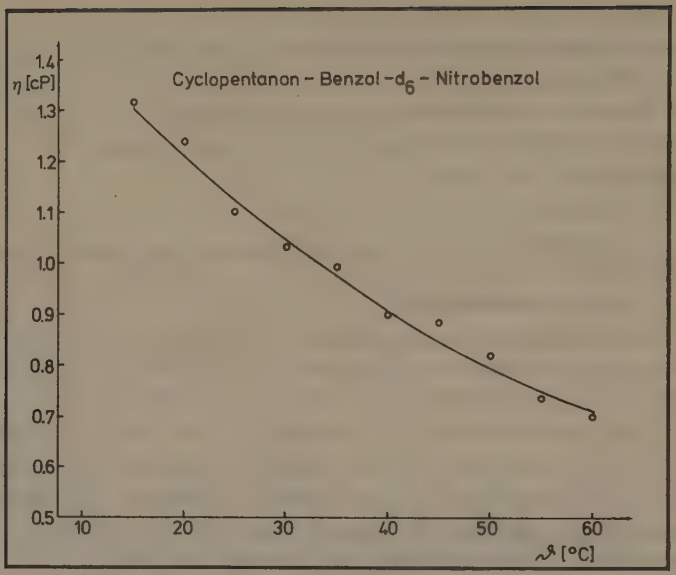


Abb. 4.10 Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität im ternären Gemisch Cyclopentanon/Benzol-d6/Nitrobenzol (30.6, 30.5, 38.9 Mol-%)

In einem weiteren Experiment wurde das Dreikomponentensystem Cyclopentanon/Benzol-d6/ Phenol untersucht. Aus den Fallzeiten und den durch Eichung in Cyclopentanon ermittelten Kugelkonstanten wurden die dynamischen Viskositäten berechnet (Abb. 4.11). Die Regression nach Gl. 4.6 lieferte die Koeffizienten :

$$A = 0.00691 \quad [cP]$$
$$B = 1597.1 \quad [K]$$
$$r = 0.997$$

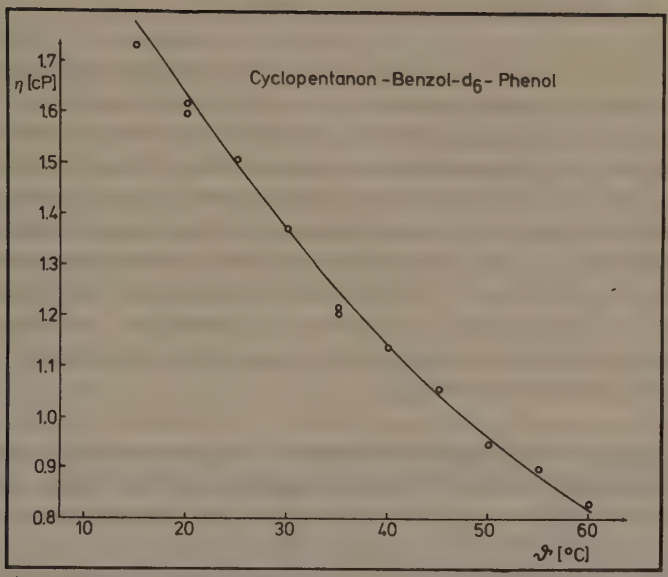


Abb. 4.11 Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität im ternären Gemisch Cyclopentanon/Benzol-d6/ Phenol (36.7, 35.1, 28.2 Mol-%)

Der Vergleich mit den in den Abbn. 4.9 und 4.10 dargestellten Ergebnissen zeigt ein stärkeres Abfallen der Viskositätskurve des Gemisches mit der Komponente Phenol gegenüber den übrigen Kurven. Die Erfüllung der Mischungsregel für die Viskositäten sowie die aus den Messungen berechneten Aktivierungsenergien für den viskosen Prozeß werden in Kap. 6 diskutiert.

5. Temperaturabhängige NMR-T_1-Relaxationszeitexperimente an binären und ternären Gemischen

In diesem Kapitel werden Meß- und Auswerteverfahren für die Temperaturabhängigkeit von NMR-T_1-Relaxationszeiten beschrieben. Ein Teilabschnitt behandelt die Grundlagen des funktionalen Zusammenhanges zwischen der Relaxationszeit bzw. des Nuclear Overhauser Enhancements (NOE) und der Temperatur. Außerdem werden Ergebnisse temperaturabhängiger T_1-Messungen einiger binärer und ternärer Mischungen aufgeführt. Aus den T_1- und NOE-Meßwerten werden die Einzelbeiträge zur Relaxation und deren Zeitkonstanten ermittelt, die für die Korrelation mit der dynamischen Viskosität (s. Kap. 6) benötigt werden.

Aus weiterführenden Überlegungen zur Linienkonturanalyse von hochaufgelösten NMR-Signalen konnte ein Verfahren abgeleitet werden, das es ermöglicht, nach der Parametrisierung der Linien mit Hilfe des Spektrometerrechners die nach der Fourier-Transformation (FT) des Free-Induction-Decay (FID, freier Induktionsabfall) im Spektrum auftretende Phasenfehler automatisch zu korrigieren. Dieses Verfahren wird anhand experimenteller Beispiele in einem weiteren Abschnitt erläutert und diskutiert.

5.1 Temperierung der Probe

Messungen der Temperaturabhängigkeit von longitudinalen Relaxationszeiten erfordern eine präzise Einstellung der Probentemperatur. Dietrich (76) zeigte, daß die Relaxationszeit T_1 stark vom Temperaturgradienten innerhalb der Probe abhängt.

In einigen anderen Arbeiten (77,78) wurde das Temperaturprofil verschieden polarer Flüssigkeiten ($CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$, H_2O) innerhalb eines NMR-Probenrohres in Abhän-

gigkeit von der eingestrahlten Entkopplerleistung unter konventioneller Gastemperierung untersucht. Hierbei umströmt ein thermostatiertes Gas (N_2, Luft) die Probe, durch das der Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt. Als Ursache für das Entstehen von Temperaturgradienten innerhalb der Probe sind der schlechte Wärmeübergangskoeffizient und die geringe Wärmekapazität der Temperiergase zu nennen. Langzeitmessungen wie Relaxationsexperimente werden deshalb oft durch einen systematischen Fehler verfälscht, der auf Temperaturveränderungen während der Messung zurückzuführen ist.

Unter Protonen-Breitbandentkopplung (Einstrahlleistung 25W) ließen sich Temperaturdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Meßpunkten innerhalb des Probenrohres (Probenzentrum und Probenoberfläche) von annähernd 3°C nachweisen. Die Temperaturerhöhung gegenüber der äußeren Umgebung betrug bis zu 10°C (77).

Besonders problematisch sind "gated-decoupling"-Experimente zur Bestimmung des Nuclear-Overhauser-Effektes (NOE), für die die Intensitäten des gated-entkoppelten Spektrums benötigt werden. Während bei der Aufnahme des vollentkoppelten Spektrums das Spinsystem durch kontinuierliche Einstrahlung der Entkopplerfrequenz gesättigt wird, erfolgt die Sättigung im gated-Experiment nur für die Dauer der Datenacquisition (1.4s für 8 K-(8096)-Datenpunkte bei einer Sweepweite von 3000 Hz). Aus den verschiedenen Einschaltzeiten der hohen Entkopplerleistung resultieren unterschiedliche Probentemperaturen während beider Experimente. Ein Vergleich der Linienintensitäten ist aber nur dann zulässig, wenn beide Teilexperimente unter identischen Bedingungen ablaufen.

Zur Vermeidung von Fehlern, die durch das Entstehen von Temperaturgradienten innerhalb der Probe verursacht werden, wurde in dieser Arbeit ein flüssigtemperierter Probenkopf

nach Dietrich, Fröhlich und Bergmann (78) verwendet. In dieser Anordnung umströmt eine Temperierflüssigkeit (CH_3OH für das Temperaturintervall -80°C bis +20°C, H_2O für den Temperaturbereich 0°C bis 95°C) die Probe. Die Flüssigkeit treibt eine auf das Probenrohr aufgeschobene Turbine (Spinner) an, wodurch die Probe in Rotation versetzt wird. Der größere Wärmeübergangskoeffizient der Flüssigkeiten gegenüber Gasen an der Grenzfläche Probenrohr - Temperiermedium und die große Wärmekapazität der Flüssigkeiten gewährleisten einen raschen Abtransport der durch die Entkopplereinstrahlung zugeführten Wärme. Die mit diesem Verfahren erzielte Genauigkeit der Temperatureinstellung im Meßbereich von -70°C bis +95°C betrug ±0.05°C. Einzelheiten zu den Spezifikationen des Probenkopfes und dessen Konstruktion sind in (77) beschrieben.

5.2 Meßanordnung und Auswerteverfahren

Für die Relaxationszeitmessungen und die Bestimmung des NOE-Faktors $_{NOE}$ stand ein Impuls-FT-Spektrometer*(^{1}H-Resonanzfrequenz : 90.02 MHz, ^{13}C-Resonanzfrequenz : 22.64 MHz) mit einem Mikrorechner** (Wortlänge 20 Bit) zur Verfügung. Die Speicherkapazität des B-NC-12-Rechners betrug 24-K-Worte, wovon 4-K-Worte durch das Betriebssystem für die Spektrenaufnahme und -verarbeitung belegt waren. Experimente zur automatischen Phasenkorrektur sowie die Entwicklung des Rechenprogrammes erfolgten an einem kleineren Impulsspektrometer*** (^{1}H-Resonanzfrequenz : 80.00 MHz, ^{13}C-

---

* Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, Modell WH-90

** Bruker B-NC-12, baugleich mit Nicolet 1080 Nicolet Instruments, Madison, Wisconsin, USA

*** Bruker, Modell WP-80

Resonanzfrequenz : 20.14 MHz) mit einem diskettenorientierten Minirechner*. Die Wortlänge dieses Rechners beträgt 24 Bit, die Gesamtkapazität des Arbeitsspeichers beträgt 48-K-Worte, wovon 8-K-Worte des Adreßbereiches ständig durch das Betriebssystem belegt sind.

Beide Spektrometer waren mit einem ^{2}D-Lock-System und einem Sender für Doppelresonanzexperimente (Entkopplung) ausgestattet (max. Senderleistung ca. 30W). Auf Grund der dielektrischen Verluste im Temperiermantel und der Geometrie der Entkopplerspule des in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Probenkopfes wurde zur sicheren ^{1}H-Entkopplung eine Entkopplerleistung von 25W verwendet.

In allen Relaxationsexperimenten wurden die Spektren (FID's) mit 4-K-Datenpunkten aufgezeichnet. Nach anschliessendem Zero-Filling (Belegen von weiteren 4-K-Datenpunkten mit Nullen) und der Fourier-Transformation auf 8-K- Datenpunkte erhielt man Spektren mit 4-K-Real- und 4-K-Imaginärteil.

Zur weiteren "off-line"-Datenverarbeitung wurden die Realteile der Spektren aus den Relaxations- und NOE-Experimenten vom Datenspeicher des B-NC-12-Rechners auf den Plattenspeicher des PDP 11/34 Minicomputers transferiert. Die Übertragung erfolgte über ein bi-direktionales serielles Interface mit einer Transfer-Rate von 9600 Baud. Die Daten wurden blockweise übertragen; ein 8-K-Transfer benötigte 35 s. Eine genaue Beschreibung des Interfaces sowie das Übertragungsprotokoll ist bei Wiecken (52) gegeben.

Die longitudinalen Relaxationszeiten wurden unter Anwendung der APS-Methode (Aperiodic Pulse Sequence, (79)) ermittelt. Durch die Verwendung dieser Sättigungspulsfolge

---

* Bruker, Modell ASPECT 2000

wird die Bildung von Spinechos unterdrückt und der vollständige Abbau der Magnetisierung in z-Richtung erzielt. Diese Pulssequenz besteht aus einer Serie von 90^{o}-Impulsen ($\pi/2$) und kann kann durch das nachfolgende Impulsschema beschrieben werden :

$$(\pi/2 - t_m - \pi/2 - t_{m-1} - \ldots - \pi/2 - t_o) - \tau_i - \pi/2 - t_A$$

(mit $t_m = 2^m$ ms, τ_i : Wartezeit, t_A : Acquisitionszeit, m = 12....1).

Ausgehend von Schätzwerten für die Relaxationszeit T_1 werden nach Wiecken (80) die Wartezeiten τ_i in der Weise optimiert, daß der Variationskoeffizient der T_1-Werte minimal wird. Aus der Rechnung ergeben sich zwei Gruppierungen von Wartezeiten, die sich um die Bereiche von 0.5 T_1 und 4-5 T_1 scharen. Des weiteren werden experimentelle Randbedingungen wie Gesamtmeßzeit und die Zeiten für die Spektrenregistrierung, Datenübertragung, Fourier-Transformation und Phasenkorrektur in der Optimierung berücksichtigt.

Um ein Spektrum hoher Auflösung zu erhalten, ist es notwendig, daß der FID vor der Fourier-Transformation bis auf einen Wert abgeklungen ist, der den Rauschpegel unterschreitet. Zwei Möglichkeiten, dieses zu erreichen, sind die Erhöhung der Anzahl der aufzuzeichnenden Datenpunkte oder die Verkleinerung der Sweepweite. Bei Untersuchungen der Relaxationszeiten der ^{13}C-Kerne des Cyclopentanon wurde die letztgenannte Möglichkeit verwendet und die Sweepweite von 5000 Hz auf 3000 Hz reduziert. Aufgrund der Nyquist-Beziehung wurden im Spektrum nun nicht mehr alle Signale mit der richtigen chemischen Verschiebung δ dargestellt. Signale mit der Resonanzfrequenz $\nu_w = \nu_o + \nu_i$ würden im Spektrum bei der Frequenz $\nu_s = \nu_o - \nu_i$ erscheinen. Durch geeignete Wahl der Offset-Frequenz konnte erreicht werden, daß die Carbonyl-Linie als reines Dispersionssignal zwi-

schen die beiden aliphatischen ^{13}C-Signale gefaltet wurde. Die mit dieser Methode aufgezeichneten Spektren besitzen eine genügend hohe Auflösung für die anschließende Auswertung.

Im Anschluß an die Spektrenübertragung werden die Kernresonanzsignale mit Lorentzprofil durch ein in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes Anpassungsverfahren parametrisiert. Als Endparameter liefert dieses Verfahren Ort, Breite, Phasenfehler, Basislinienhöhe, Amplitude und Intensität (= Magnetisierung) einer Kernresonanzlinie (s. Kap. 5.4.1).

Unter der Annahme, die Auslenkung des Magnetisierungsvektors $\vec{M}_z$ sei nach der Einstrahlung der Sättigungspulsfolge exakt 90°, läßt sich der Verlauf der Relaxationsfunktion durch Gl. 5.1 beschreiben (s. Gl. 2.14) :

$$\vec{M}(t) = \vec{M}_o (1 - \exp(-t/T_1)) \qquad (5.1)$$

Die Parameter $\vec{M}_o$ (Grenzmagnetisierung in z-Richtung zur Zeit $t=\infty$) und T_1 werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen angepaßt (81).

^{13}C-Kern-Overhauser-Erhöhungen wurden über das gated-decoupling-Verfahren bestimmt. Die Linienintensitäten ohne Overhauser-Überhöhung wurden mit der Pulssequenz

$$E_a - \tau_i - (E_e - \pi/2 - FID - E_a - \tau_i -)_N$$

erhalten, worin E_e Protonenentkopplung und E_a die Abschaltung des Entkopplers bedeuten. Da das gated-Experiment zur Bestimmung von η_{NOE} bis auf die Entkopplungsphase unter

identischen Bedingungen wie die Messung unter Vollentkopplung ablaufen muß, wurden beide Experimente mit der gleichen Anzahl N von Akkumulationen durchgeführt. Um Verfälschungen der Signalintensität bei der Aufnahme der gated-entkoppelten Spektren durch Relaxationseffekte zu vermeiden, muß die Wartezeit τ_i zwischen zwei Messungen mindestens dem 10fachen des längsten zu erwartenden T_1-Wertes eines protonierten C-Atomes entsprechen (82). Der Overhauser-Faktor η_{NOE} wurde nach Gl. 5.2 bestimmt.

$$\eta_{NOE} = (\vec{M}_o - \vec{M}_{gated})/\vec{M}_{gated} \qquad (5.2)$$

$\vec{M}_{gated}$ ist die Magnetisierung der teilentkoppelten, völlig ausrelaxierten ^{13}C-Kerne. $\vec{M}_o$ wurde der Relaxationsauswertung entnommen.

Die dipolaren Relaxationszeiten T_{1dd} werden nach Gl. 2.16

$$T_{1dd} = 1.988 \cdot T_1 / \eta_{NOE} \qquad (2.16)$$

berechnet. Aus dem Fehler der gemessenen Relaxationszeiten und dem Fehler der NOE-Faktoren läßt sich der wahrscheinliche Fehler für T_{1dd} nach Gl. 5.3 errechnen (75),

$$T_{1dd} = 1.988 \, / \eta_{NOE}^2 \sqrt{\eta_{NOE}^2 \cdot s_{T_1}^2 + T_1^2 \cdot s_{\eta_{NOE}}^2} \qquad (5.3)$$

worin s_{T_1} und $s_{\eta_{NOE}}$ die Schätzwerte der Standardabweichungen für T_1 bzw. η_{NOE} sind. Der Fehler für η_{NOE} lag in allen Messungen bei etwa 10%. Die Meßwerte der Relaxationszeiten T_1, die berechneten dipolaren und Spin-Rotations-Relaxationszeiten und deren Fehler sind im Anhang C1 dieser

Arbeit tabelliert.

5.3 Temperaturabhängigkeit dipolarer und Spin-Rotations-Relaxationszeiten

5.3.1 Theorie und Literaturübersicht

Zur Relaxation eines ^{13}C-Kernes können bis zu vier unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen beitragen. Die beobachtete Relaxationsrate $1/T_1 = R$ ist die Summe der möglichen Teilrelaxationsraten $1/T_{1i}$ (i = sr, dd, csa, sc; s. Kap. 2). Für nicht zu kleine Moleküle sind die Relaxationsbeiträge der Dipol-Dipol und Spin-Rotations-Wechselwirkungen dominierend (29,33). Die dipolare Relaxation von ^{13}C-Kernen erfolgt hauptsächlich über benachbarte Kerne mit einem großen magnetischen Moment. Gewöhnlich sind Protonen die direkten Wechselwirkungspartner der betrachteten Kohlenstoffkerne. Im einfachsten Fall unter der Voraussetzung der schnellen isotropen molekularen Reorientierung ($\tau_c = 1.86 \cdot 10^8$ rad s^{-1} bei 2.11 Tesla Magnetfeldstärke, 90 MHz Protonenresonanzfrequenz) und kleiner Moleküle ist die Relaxationsrate $1/T_{1dd}$ für ^{13}C-Kerne, die durch ^{1}H-Kerne relaxiert werden, durch Gl. 2.17 gegeben (s. Kap. 2):

$$1/T_{1dd} = \hbar^2 \cdot \gamma_C^2 \cdot \gamma_H^2 \cdot \tau_c \cdot \Sigma r_{CH}^{-6} \qquad (2.17)$$

(γ_C, γ_H : magnetogyrische Verhältnisse von ^{13}C- bzw. ^{1}H-Atomen, $\hbar = h/2\pi$, τ_c : Reorientierungszeit)

Mit Gl. 5.4 besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen der molekularen Reorientierungszeit τ_c und der Temperatur (83).

$$\tau_c = \tau_o \cdot \exp (E_a/RT) \qquad (5.4)$$

E_a : Aktivierungsenergie der Reorientierung
R : Gaskonstante

Aus dieser Funktion wird deutlich, daß mit steigender Temperatur die Reorientierungszeit τ_c und somit nach Gl. 2.17 auch die Relaxationsrate $1/T_{1dd}$ abnehmen. Trägt man ln $1/T_{1dd}$ gegen die reziproke Temperatur T auf, so kann E_a für die molekulare Reorientierung aus der Steigung der Kurve abgelesen werden.

Für die Relaxation von ^{13}C-Kernen nach dem Spin-Rotations-Mechanismus leitete Hubbard (31) die Gl. 5.5 ab,

$$1/T_{1sr} = (2\pi IkT/h^2) \cdot C_{eff}^2 \cdot \tau_j \qquad (5.5)$$

worin I das molekulare Trägheitsmoment, C_{eff} der effektive Spin-Rotations-Wechselwirkungs-Tensor und τ_j die Drehmomentkorrelationszeit darstellen. Aus theoretischen Überlegungen bestimmte Hubbard den Zusammenhang zwischen τ_c und τ_j zu

$$\tau_j = I/6kT\tau_c \qquad (5.6)$$

Aus der Verknüpfung der Gl. 5.5 mit Gl. 5.6 ist die Temperaturabhängkeit der Spin-Rotations-Relaxationsrate abschätzbar: $1/T_{1sr}$ ändert sich umgekehrt proportional mit τ_c und nimmt folglich mit steigender Temperatur größere Werte an.

Prinzipiell ist für ^{13}C-Kerne, zu deren Relaxation beide Mechanismen (sr und dd) beitragen, das in Abb. 5.1 gezeigte

Temperatur-Relaxationszeit-Verhalten zu erwarten.

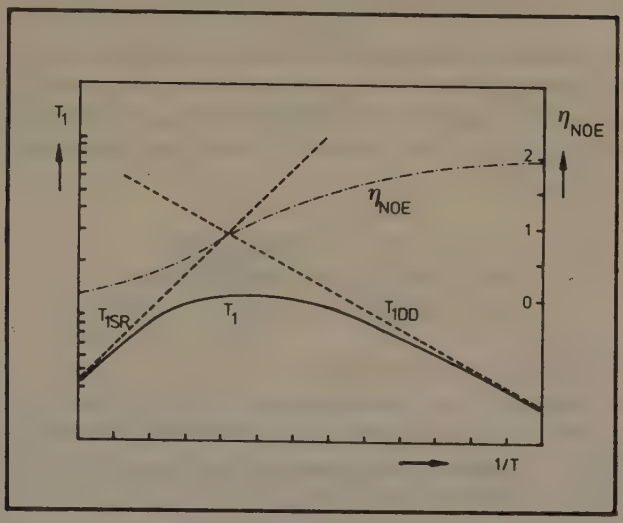


Abb. 5.1 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit unter der Annahme gleichzeitiger dipolarer- und Spin-Rotations-Wechselwirkung (schematisch)

5.3.2 Cyclopentanon-^{13}C-Relaxationszeiten im Gemisch Cyclopentanon - Benzol-d6 (Mischungen A1...A3)

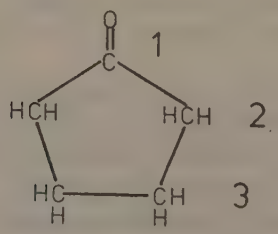
Um die Abhängigkeit der dipolaren Relaxationszeiten des Cyclopentanon von der makroskopischen dynamischen Viskosität η zu untersuchen, wurden als erstes temperaturabhängige T_1-Messungen im binären Mischungssystem Cyclopentanon - Benzol-d6 durchgeführt. Zur Untersuchung des Relaxationszeitverhaltens erschien diese Kombination besonders geeignet, da zum einen Benzol-d6 als ^{2}D-Feldstabilisierungssubstanz (Lock) verwendet werden konnte und zum anderen die

Wechselwirkungsneigung von Benzol-d6 zum Mischungspartner Cyclopentanon vernachlässigbar gering ist.

Die Messungen erfolgten an drei Mischungen unterschiedlicher Konzentration. Alle Proben wurden in fünf Gefrier-Auftau-Evakuierungs-Zyklen entgast und unter Vakuum abgeschmolzen*. Die Proben besaßen folgende Zusammensetzungen (s. Anhang C2):

Mischung A1 : 49.95 Mol-% Cyclopentanon
A2 : 66.59 Mol-% Cyclopentanon
A3 : 90.02 Mol-% Cyclopentanon

Abb. 5.2 zeigt das Relaxationszeitverhalten des quartenären ^{13}C-Atomes des Cyclopentanon ($-\overset{1}{C}=O$, Signal 1) in der Mischung A1 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die auf der Kurve (a) liegenden Punkte sind die Meßwerte der Spin-Gitter-Relaxationszeitexperimente, während die Punkte auf den Geraden (b) und (c) die nach Gl. 2.16 berechneten T_{1dd}-Werte bzw. die nach Gl. 2.15 (Kap. 2) berechneten T_{1sr}-Werte darstellen. In Abb. 5.3 sind die dipolaren ^{13}C-Relaxationszeiten der Methylen-Kohlenstoffatome 2 und 3 des Cyclopentanon in der Mischung A1 als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Benennung der einzelnen C-Atome ist der nachfolgenden Skizze zu entnehmen.



* Kap. 4.2.1

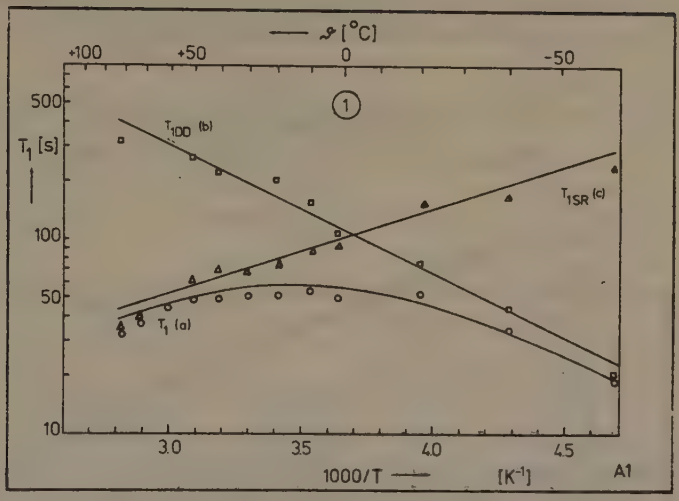


Abb. 5.2 Relaxationsverhalten des Carbonylkohlenstoffatoms 1 des Cyclopentanon in Abhängigkeit von der Temperatur in Mischung A1 (Cyclopentanon/Benzol-d6 : 0.50/0.50)

Die Messungen zeigen, daß die Relaxation der aliphatischen Ringkohlenstoffatome nur über den Dipol-Dipol-Wechselwirkungsmechanismus erfolgte und im Rahmen der hier erzielbaren Meßgenauigkeit Spin-Rotations-Anteile vernachlässigbar klein waren. Somit entspricht die gemessene Relaxationszeit T_1 direkt der dipolaren Relaxationszeit T_{1dd}.

Die Temperaturabhängigkeiten der ^{13}C-Relaxationszeiten des Cyclopentanon in den beiden weiteren Gemischen A2 und A3 sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 dargestellt. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhanges der dipolaren Relaxationszeit mit der Temperatur über die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_c (Gln. 5.4 und 2.17) erhält

man für den Auftragungsmodus ln T_{1dd} gegen 1/T eine Gerade, aus deren Regressionskoeffizient ß die Aktivierungsenergie für die Umorientierung errechnet werden kann (Kap. 6).

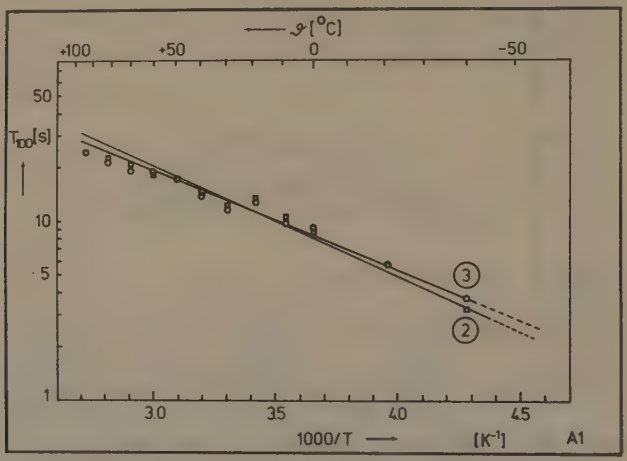


Abb. 5.3 Relaxationsverhalten der Methylen-^{13}C-Kerne des Cyclopentanon in Abhängigkeit von der Temperatur in Mischung A1
□ : Signal 2, o : Signal 3
(Cyclopentanon/Benzol-d6 : 0.50/0.50)

In Tab. 5.1 sind die Regressionskoeffizienten sowie die Reststreuungen der Geraden und Standardabweichungen der Regressionskoeffizienten ß aufgeführt. Die Berechnung der statistischen Parameter erfolgte nach den Gln. 5.7a, 5.7b und 5.8 :

$$s = \sqrt{\sum (y - \bar{y})^2 / (n - 2)} \qquad \text{(5.7a)}$$

Reststreuung

$$s_{\beta} = \sqrt{s/\sum(x - \bar{x})^2} \qquad (5.7b)$$

Standardabweichung des Regressionskoeffizienten

$$r = \frac{\Sigma xy - \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y}{n}}{\sqrt{(\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n)\cdot(\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n)}} \qquad (5.8)$$

Korrelationskoeffizient

(mit n = Anzahl der Messungen, y = ln T_{1dd} und x = 1000/T)

Probe	C-Atom	Relax.-Mechan.	ß [K] x 10^3	s_{β} [K] x 10^3	$s_{\beta rel}$ [%]	s	r
	1	sr	1.018	0.076	7.5	0.143	0.976
A1	1	dd	-1.495	0.081	5.4	0.153	0.987
	2	dd	-1.226	0.083	6.8	0.129	0.978
	3	dd	-1.150	0.075	6.5	0.116	0.980
	1	sr	1.044	0.088	8.4	0.138	0.973
A2	1	dd	-1.387	0.113	10.8	0.177	0.975
	2	dd	-1.260	0.081	6.4	0.109	0.988
	3	dd	-1.341	0.065	4.8	0.089	0.993
	1	sr	1.225	0.171	14.0	0.232	0.946
A3	1	dd	-1.541	0.090	5.8	0.122	0.990
	2	dd	-1.400	0.073	5.7	0.098	0.992
	3	dd	-1.270	0.053	4.2	0.071	0.995

Tab 5.1 Regressionskoeffizienten und deren Schätzwerte der Standardabweichungen für die Auftragung von ln $T_{1(x)}$ (x = sr,dd) gegen 1000/T,
System Cyclopentanon/Benzol-d6 (A1 - A3)
$s_{\beta rel}$: relativer Fehler s_{β}

Die Parameter a und ß der Geraden wurden über eine lineare Regressionsanalyse erhalten. Die Berechnung der E_a-

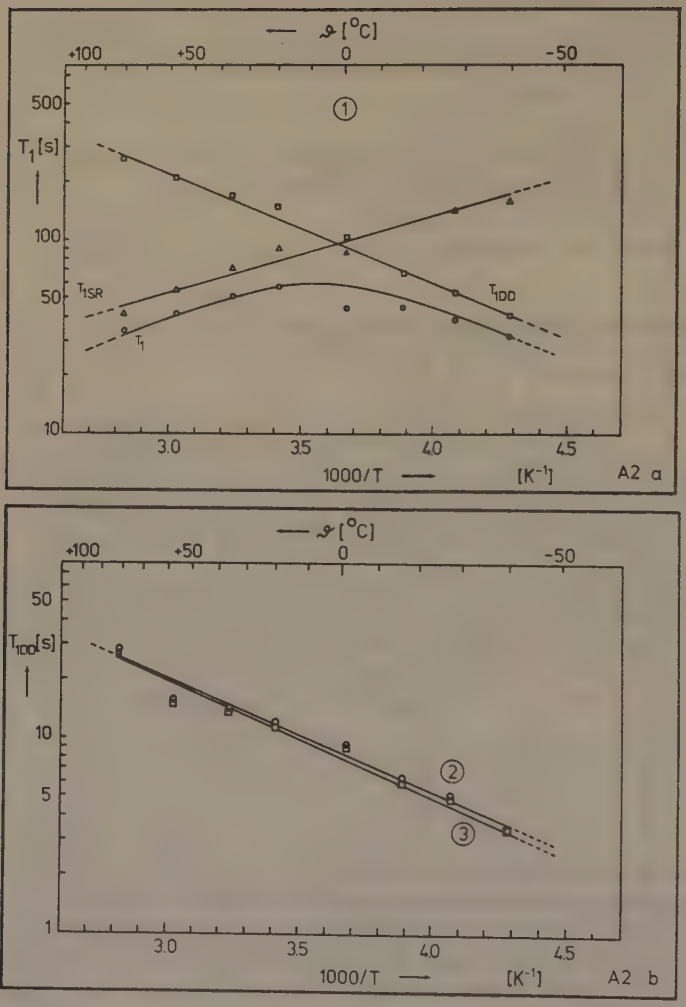


Abb. 5.4 Relaxationsverhalten des Cyclopentanon in Abhängigkeit von der Temperatur in Mischung A2 Cyclopentanon/Benzol-d6 : 0.67/0.33
a : C-Atom 1 (Carbonyl-C-Atom)
b : C-Atome 2 (□) und 3 (o)

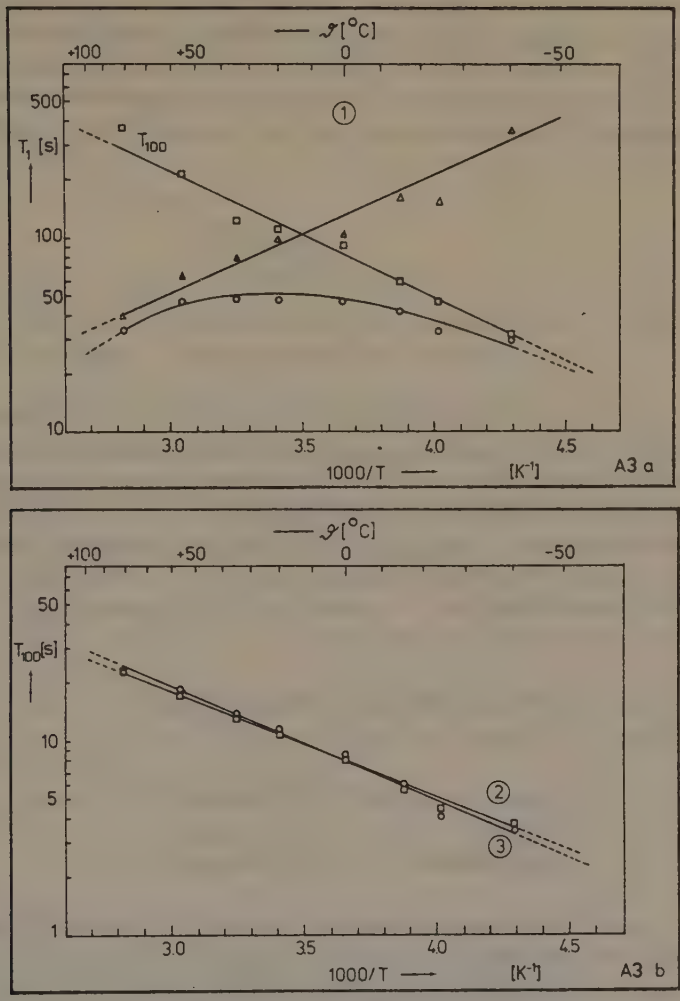


Abb. 5.5 Relaxationsverhalten des Cyclopentanon in Abhängigkeit von der Temperatur in Mischung A3 Cyclopentanon/Benzol-d6 : 0.90/0.10

a : C-Atom 1

b : C-Atome 2 (○) und 3 (□)

Werte und deren Bewertung werden in Kap. 6 durchgeführt. Mischungen mit einem geringeren Anteil an Benzol-d6 konnten nicht vermessen werden, da eine Stabilisierungssubstanz-Konzentration < 40 Mol-% keine genügende Magnetfeldstabilisierung für Langzeitexperimente am verwendeten Spektrometer gewährleisten konnte.

5.3.3 Untersuchung des ternären Gemisches Cyclopentanon, Benzol-d6 und Nitrobenzol (Mischung B1)

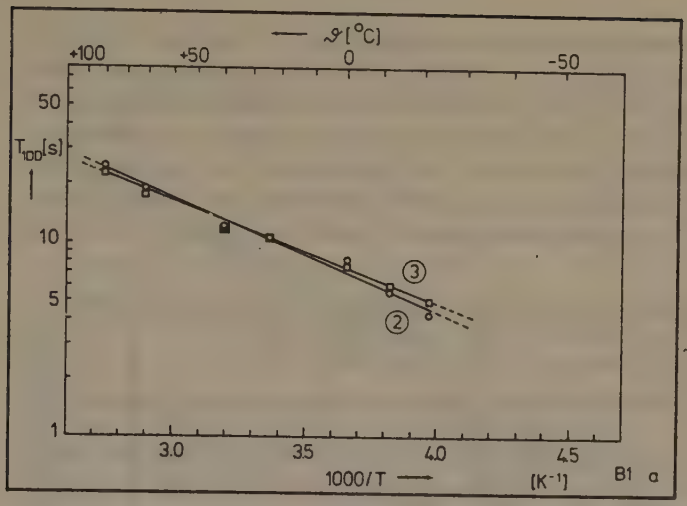
In einem weiteren Experiment wurde das Relaxationsverhalten des Cyclopentanon im ternären Mischungssystem Benzol-d6, Cyclopentanon und Nitrobenzol temperaturabhängig untersucht. Nitrobenzol wurde in diesem Fall zur Erhöhung der dynamischen Viskosität des Gemisches verwendet. Außerdem liefert Nitrobenzol keine störenden ^{13}C-NMR-Signale in dem Spektralbereich, in dem die ^{13}C-Resonanzsignale des Cyclopentanon zu erwarten sind.

Die Konzentrationen der Einzelkomponenten in der Mischung B1 betrugen (s. Anhang C.2) :

Cyclopentanon	: 30.6 Mol-%
Benzol	: 30.5 Mol-%
Nitrobenzol	: 38.9 Mol-%

Das Relaxationsverhalten (T_1, T_{1dd}, T_{1sr}) des Cyclopentanon im ternären Gemisch ist in Abb. 5.6 sowohl für das quarternäre C-Atom (-C=O, Abb. 5.6 (b)) als auch für die beiden Methylen-Kohlenstoffatome als Funktion der Temperatur dargestellt (Abb. 5.6 (a)).

In Tab. 5.2 sind die aus der linearen Regression über die Meßwerte ermittelten Regressionskoeffizienten ß, die



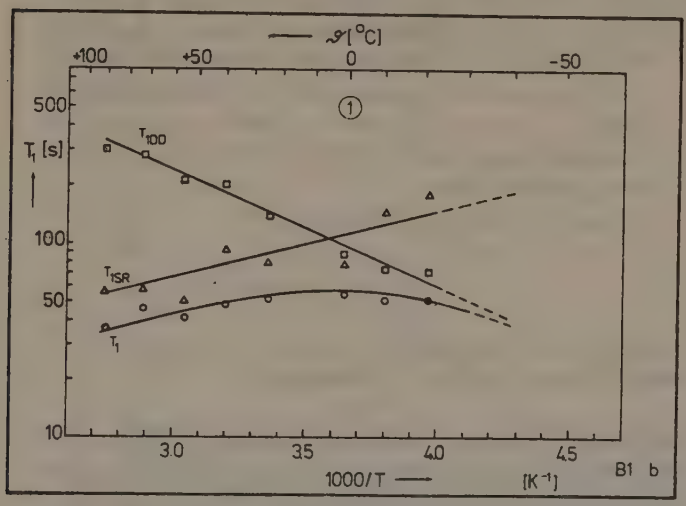


Abb. 5.6 Relaxationsverhalten des Cyclopentanon in Abhängigkeit von der Temperatur im ternären Gemisch B1,
Cyclopentanon/Benzol-d6/Nitrobenzol : 0.31/0.30/0.39
a : C-Atome 2 (○) und 3 (□)
b : C-Atom 1

zur Bestimmung der Aktivierungsenergie benötigt werden sowie deren Fehler aufgeführt. Für die Ring-Methylen-Kohlenstoffatome konnte wiederum davon ausgegangen werden, daß deren Relaxation ausschließlich über dipolare Wechselwirkung erfolgte, während bei der Relaxation des quarternären C-Atoms im beobachteten Temperaturintervall Spin-Rotations- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander konkurrieren.

Probe	C-Atom	Relax.-Mechan.	ß [K] x 10^3	$s_ß$ [K] x 10^3	$s_{ßrel}$ [%]	s	r
	1	sr	0.855	0.391	46	0.375	0.697
	1	dd	-1.483	0.265	18	0.258	0.916
B1	2	dd	-1.349	0.074	5.5	0.083	0.991
	3	dd	-1.220	0.035	2.8	0.039	0.997

Tab. 5.2 Regressionskoeffizienten und deren Schätzwerte der Standardabweichungen für die Auftragung von ln $T_{1(x)}$ (x = sr,dd) gegen 1000/T im System B1 Cyclopentanon/Benzol-d6/Nitrobenzol (0.31/0.31/0.38)
$s_{ßrel}$: relativer Fehler $s_ß$

5.3.4 Untersuchung des ternären Gemisches Cyclopentanon, Benzol-d6 und Phenol (Mischung C1)

Durch den Ersatz des Nitrobenzol durch Phenol ergab sich für das Cyclopentanon eine neue Lösungsmittelmatrix, in der nun bei veränderter Gesamtviskosität das ^{13}C-Relaxationsverhalten des Cyclopentanon als Funktion der Temperatur gemessen wurde. Abb. 5.7 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen ^{13}C-Relaxationsexperimente (T_1, T_{1dd}, T_{1sr}) für das quarternäre C-Atom (-C=O, Abb. 5.7 (b)) und die beiden Methylen-Kohlenstoffe (T_1, T_{1dd}, Abb. 5.7 (a)) des

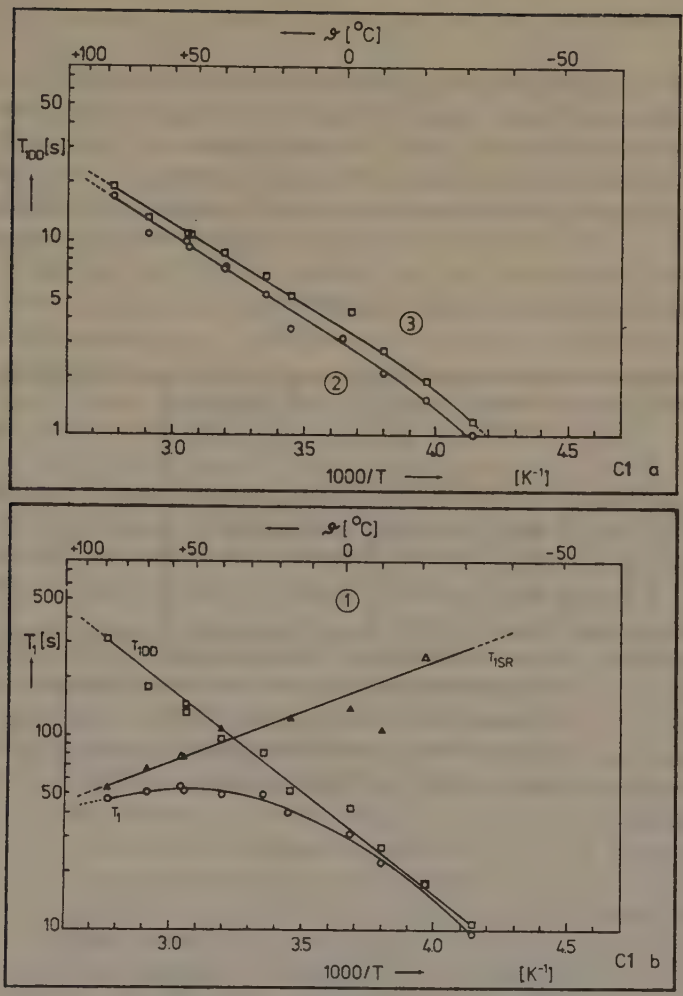


Abb. 5.7 Relaxationsverhalten des Cyclopentanon in Abhängigkeit von der Temperatur im ternären Gemisch C1,
Cyclopentanon/Benzol-d6/Phenol : 0.37/0.35/0.28
a : C-Atome 2 (O) und 3 (□)
b : C-Atom 1

Cyclopentanon.

Als Regressionskoeffizienten für die Geradengleichung der Auftragung ln T_{1dd} oder ggfs. ln T_{1sr} gegen 1000/T ergaben sich die in Tab. 5.3 wiedergegebenen Werte. Die statistischen Parameter wurden aus den Gln. 4.3, 5.7 und 5.8 errechnet. Die Meßwerte für die Mischung C1 (Konzentrationen : Cyclopentanon 36.7 Mol-%, Benzol-d6 35.1 Mol-%, Phenol 28.2 Mol-%) und der Größtfehler für die berechneten T_{1dd}-Werte befinden sich im Anhang C.1.

Probe	C-Atom	Relax.-Mechan.	ß [K] x 10^3	$s_ß$ [K] x 10^3	$s_{ßrel}$ [%]	s	r
	1	sr	0.981	0.184	18.8	0.221	0.896
	1	dd	-2.397	0.102	4.3	0.143	0.993
C1	2	dd	-1.972	0.075	3.8	0.108	0.993
	3	dd	-1.849	0.097	5.2	0.140	0.987

Tab. 5.3 Regressionskoeffizienten und deren Schätzwerte der Standardabweichungen für die Auftragung von ln $T_{1(x)}$ (x = sr,dd) gegen 1000/T im System C1 Cyclopentanon/Benzol-d6/Phenol (0.37/0.35/0.28) $s_{ßrel}$: relativer Fehler $s_ß$

5.4 Automatische Phasenkorrektur

In der Impuls-FT-Kernresonanzspektroskopie liegen nach der Fourier-Transformation als Ergebnis zwei Spektren mit identischem Informationsgehalt vor (Real- und Imaginärteil). Beide Spektren sind im allgemeinen Mischungen aus Absorptions- (u) und Dispersionskomponenten (v), die gegeneinander um 90° phasenverschoben sind.

Zur Interpretation von NMR-Spektren werden meist reine Absorptionsspektren verwendet, die durch Korrektur des Phasenfehlers aus der Fourier-Transformierten des FID erhalten werden. Grundsätzlich sind diese korrigierbaren Phasenfehler in zwei Klassen einzuteilen :

a) in frequenzunabhängige Fehler, die durch Dejustierung des Rf-Detektors verursacht werden, d.h. gleiche Phasenshifts für jeden Datenpunkt unabhängig von der Frequenz (Fehler nullter Ordnung).

b) in frequenzabhängige Phasenfehler, deren Entstehung auf mehreren Faktoren beruht (Fehler erster Ordnung). Der weitaus größte Phasenfehler wird durch die Einfügung einer Delayzeit zwischen Impulsende und Datenerfassungsbeginn verursacht. Diese Maßnahme erweist sich als notwendig, um das Übersprechen des leistungsstarken Rf-Impulses auf den Empfänger zu verhindern. Der resultierende Fehler ist linear abhängig von der Frequenz (40). Weitere Phasenfehler werden durch Pulsimperfektionen (Abweichungen vom idealen Rechteckprofil) und durch die Nichtlinearität der Frequenzfilter hervorgerufen (30).

Die Korrektur der Phasenfehler erfolgt im allgemeinen über den Spektrometerrechner im "Trial and Error"-Verfahren, wobei über zwei Analog/Digital-Wandler Werte für die Korrekturfaktoren nullter und erster Ordnung (A bzw. B)

eingegeben werden. Ein geeigneter Algorithmus ermittelt unter Verwendung der beiden Parameter A und B das reine Absorptions- bzw. Dispersionsspektrum über die Gln. 5.9 - 5.11 aus dem phasenverschobenen Spektrum

$$\text{Realteil} : \quad v_n(\nu_k) = v_a(\nu_k)\cos\Phi_e - u_a(\nu_k)\sin\Phi_e \qquad (5.9)$$

$$\text{Imag.teil} : \quad u_n(\nu_k) = u_a(\nu_k)\cos\Phi_e - v_a(\nu_k)\sin\Phi_e \qquad (5.10)$$

$$\text{Winkel} : \quad \Phi_e(\nu_k) = A + B\,(\nu_k - \nu_o) \qquad (5.11)$$

(mit v_n, u_n : neue Funktionswerte bei der Frequenz ν_k,
v_a, u_a : alte Funktionswerte bei der Frequenz ν_k,
Φ_e : Phasenwinkel an der Stelle ν_k; ν_o : Offsetfrequenz)

Die Korrektur ist sooft zu wiederholen, bis in einer Hälfte des Gesamtspektrums (Realteil) alle NMR-Signale als reine Absorptionssignale vorliegen.

Nicht korrigierbare Phasenfehler erhält man, wenn Kernresonanzsignale aufgezeichnet werden, deren Resonanzfrequenzen ν_r größer sind als die sich aus der Nyquist-Beziehung ergebende Grenzfrequenz ν_{Ny} ($\nu_r = \nu_{Ny} + \nu$). Diese Signale werden nach der Fourier-Transformation bei der Frequenz $\nu_s = \nu_{Ny} - \nu$ im Spektrum erscheinen. Solche "gefalteten" Signale weisen häufig große Phasenanomalien gegenüber ihren im Spektrum benachbarten Signalen auf.

Das in den nachfolgenden Abschnitten beschriebene Verfahren erlaubt die Berechnung des Phasenfehlers für nicht überlappende NMR-Signale. Auf Grund weiterer Berechnungnen wird es möglich, die Faktoren A und B direkt zu ermitteln

und dem Phasenkorrekturprogramm des Spektrometerrechners zu übergeben.

5.4.1 Berechnung des Phasenwinkels von nichtüberlappenden NMR-Linien

Ausgehend von der Voraussetzung, daß die Fourier-Transformierte einer abklingenden Exponentialfunktion die Lorentzfunktion ist, beschreibt Dietrich (84) die Parametrisierung von NMR-Signalen mit Lorentzprofil. Das Verfahren liefert neben den Parametern Intensität, Maximalamplitude, Linienort, halber Halbwertsbreite und lokaler Basislinie auch den Phasenfehler eines NMR-Peaks.

Für den Fall, daß nach der Fourier-Transformation die Absorptions- und Dispersionskomponenten vermischt sind und außerdem ein lokaler Untergrund einen Beitrag zur Amplitude des Resonanzsignales liefert, formuliert Dietrich die Lorentzlinie durch Gl. 5.12

$$Y(x) = \frac{I_o B_o \sqrt{1 - P_o} - I_o P_o (x - x_o)}{B_o + (x - x_o)^2} + G_o \qquad (5.12)$$

(mit I_o : Linienintensität, B_o : halbe Halbwertsbreite,
G_o : lokale Basislinie, x_o : Linienort
x : Laufvariable der chemischen Verschiebung,
P_o : aktuelle Phasenlage des Signals,
$P_o = \pm 1$: reines Dispersionssignal,
$P_o = 0$: reines Absorptionssignal)

Die Anpassung einer NMR-Linie erfolgt jeweils nur über einen kleinen Bereich des Gesamtspektrums, wobei das Intervall so gewählt wird, daß das Linienmaximum im Zentrum

dieses Intervalles liegt. Die Breite des Intervalles sowie der ungefähre Linienort werden in die Rechnung als Startparameter eingegeben. Nach der Fourier-Transformation eines FID erhält man einen Satz von äquidistanten Werten $y(x_i)$, die den aktuellen Intensitäten bei der Adresse x_i entsprechen. Eine geeignete Parametertransformation (nähere Erläuterungen zur mathematischen Behandlung sind (85) zu entnehmen) mit anschließender Substitution ergibt die vereinfachte Gl. 5.13.

$$y(x_i) = (A + Px_i)/(1 - ox_i - bx_i^2) + G_o - \delta_i \qquad (5.13)$$

(δ_i : statistischer Fehler)

Ausmultiplizieren und weitere Umformungen überführen Gl. 5.13 in Gl. 5.14

$$\delta_i \cdot (1-ox_i-bx_i^2) = a+px_i+gx_i^2+ox_iy_i+bx_i^2y_i - y_i \qquad (5.14)$$

Setzt man

$$\Delta_i = \delta_i \cdot (1 - ox_i - bx_i^2) \quad , \qquad (5.15)$$

(mit Δ_i = relative Abweichung, die sich auf die Amplitude des reinen Absorptionssignales bezieht),

bildet die Fehlerquadratsumme

$$\sum \Delta_i^2 = \sum [a+px_i+gx_i^2+ox_iy_i+bx_i^2y_i - y_i]^2 \qquad (5.16)$$

und führt die Least-Squares-Prozedur durch, so erhält man aus

$$\partial \sum \Delta_i^2 / \partial z_k = 0 \quad \text{mit } z_k = a,p,b,o,b$$

ein Normalgleichungssystem, das für die Parameter a,p,g,o und b gelöst werden kann. Hierbei muß beachtet werden, daß bei der Minimalisierung der Fehlerquadratsummen für den relativen Fehler Δ_i nicht die Bedingungen für eine Gauß-Newton-Optimierung erfüllt sind. Eine Korrektur der Abweichungen zwischen Δ_i und δ_i ist zu erzielen, indem ein Gewichtungsfaktor w_i eingeführt wird, mit dem alle Summanden des Gleichungssytems während jeder Summation multipliziert werden. Aus den Gln. 5.15 und 5.17

$$\sum \Delta_i^2 \; w_i = \sum \delta_i^2 \tag{5.17}$$

wird der Gewichtungsfaktor w_i bestimmt zu :

$$w_i = (1/(1 - ox_i - bx_i^2))^2 \tag{5.18}$$

w_i ist das Quadrat der Amplitude des Signales am jeweiligen Ort, die Daten werden dem vorangehenden Rechenschritt entnommen. Das Normalgleichungssystem ist nun in Matrixschreibweise unter Weglassen der Indices zu formulieren nach Gl. 5.19

(5.19)

$$\begin{pmatrix} \sum 1\cdot w & \sum x\cdot w & \sum x^2\cdot w & \sum xy\cdot w & \sum x^2y\cdot w \\ \sum x\cdot w & \sum x^2\cdot w & \sum x^3\cdot w & \sum x^2y\cdot w & \sum x^3y\cdot w \\ \sum x^2\cdot w & \sum x^3\cdot w & \sum x^4\cdot w & \sum x^3y\cdot w & \sum x^4y\cdot w \\ \sum xy\cdot w & \sum x^2y\cdot w & \sum x^3y\cdot w & \sum x^2y^2\cdot w & \sum x^3y^2\cdot w \\ \sum x^2y\cdot w & \sum x^3y\cdot w & \sum x^4y\cdot w & \sum x^3y^2\cdot w & \sum x^4y^2\cdot w \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ p \\ g \\ o \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y\cdot w \\ \sum xy\cdot w \\ \sum x^2y\cdot w \\ \sum xy^2\cdot w \\ \sum x^2y^2\cdot w \end{pmatrix}$$

Zu Beginn der Berechnung jedes Signales besitzen b und o den Wert Null. Im weiteren Verlauf der Rechnung werden die

Gewichtungsfaktoren w_i mit den Parametern o und b des vorangegangenen Iterationsschrittes berechnet. Die Bestimmung der Parameter a, p, g, o und b erfolgt nach den bekannten Lösungsmethoden.

Aus den Parametern wird die Lorentzkontur im Anpassungsintervall errechnet. Wird das Abbruchkriterium unterschritten,

$$\left|\sigma_{n+1} - \sigma_n / \sigma_n\right| < k$$

k : Abbruchkriterium, σ_n : Reststreuung der Iteration n
σ_{n+1} : Reststreuung der Iteration n+1

so errechnet man zunächst aus dem gefundenen Parametersatz den exakten Linienort nach Gl. 5.20

$$x_o = - o/2b \qquad (5.20)$$

Eine Korrektur des Zentrums des Anpassungsintervalles erweist sich als notwendig, wenn der zu Beginn der Rechnung eingegebene Linienort und der berechnete Ort sich um mehr als einen vorgegebenen Betrag unterscheiden. In diesem Fall wird das Zentrum des Intervalles auf den ganzzahlig gerundeten Wert des exakten Ortes verschoben, und ein weiterer Iterationsschritt wird mit einem neuen Parametersatz (o und b aus dem letzten Iterationsschritt) für die Gewichtsfunktion eingeleitet.

Ändert sich die Linienlage nach zwei aufeinanderfolgenden Schritten nicht mehr signifikant, wird die Anpassung abgeschlossen. Im allgemeinen konvergiert das Rechenverfahren nach 3 - 5 Iterationsschritten.

Nun werden die oben erwähnten Substitutionen zurücktransformiert, und man erhält den endgültigen Parametersatz für die Lorentzlinie. Der Phasenwinkel in grd wird in Abhängigkeit vom Vorzeichen der Amplitude A_o der angepaßten Linie nach Gl. 5.21a bzw. Gl. 5.21b errechnet.

$$A_o \geqq 0 : \Phi_e = \arcsin (P_o) \qquad (5.21a)$$

$$A_o < 0 : \Phi_e = 180^o + \arcsin (P_o) \qquad (5.21b)$$

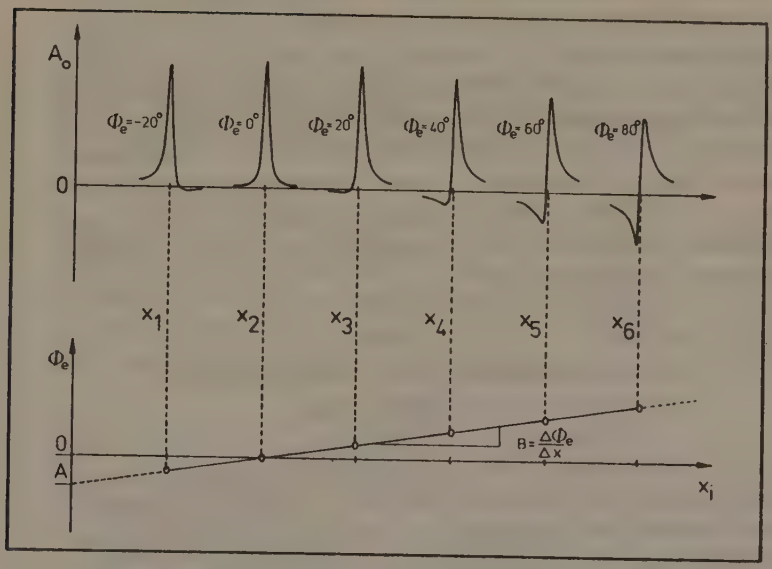


Abb. 5.8 Abhängigkeit der Lorentzkontur eines NMR-Signales von der Resonanzfrequenz bei Annahme eines linearen Phasenfehlers (Realteil, schematisch)

Anhand eines synthetisch erzeugten Spektrums (Abb. 5.8) soll der funktionale Zusammenhang zwischen Phasenfehler und Linienort verdeutlicht werden. Es werden Lorentzkonturen einzelner Signale mit verschiedenen Phasenlagen in Abhängigkeit vom Linienort dargestellt, wie sie nach der Fourier-Transformation des FID einer Messung erhalten werden können.

5.4.2 Berechnung der Phasenfehler nullter und erster Ordnung in NMR-Spektren

Nachdem die Möglichkeit besteht, den Phasenfehler eines nicht überlappenden Signales aus dem Parametersatz der Lorentzlinienanpassung zu berechnen und man von der Voraussetzung ausgeht, daß der Phasenfehler eine lineare Funktion der Resonanzfrequenz (= Linienort) ist, erscheint es zweckmäßig, die ermittelten Phasenfehler in Abhängigkeit vom berechneten Linienort x_o einer linearen Regressionsanalyse zu unterwerfen. Die Korrekturfaktoren A und B der allgemeinen Phasenkorrektur werden direkt über die lineare Regression ermittelt.

5.4.3 Softwareimplementation der Phasenkorrektur auf dem Minirechner ASPECT 2000

Alle Berechnungen zur automatischen Phasenkorrektur (Konturanpassung, Regression) wurden in der Assemblersprache des ASPECT 2000 programmiert. Die Anpassungsroutine für ein NMR-Signal mit Lorentzkontur (Programmname : LOR1) belegt 2 K Speicherplätze und wird zusammen mit dem NMR-Betriebssystem FC810515.4* von der Diskette eingelesen. Das Phasenfehler-Detektionsprogramm ist in LOR1 enthalten. Für

---

* Standard-NMR-Software ^1H und ^{13}C, Fa. Bruker, Rheinstetten

Gleitkomma-Operationen wurde das Software-Paket FPNCAL* mit Doppelwortgenauigkeit (38 bit Mantisse, 10 bit Exponent) verwendet. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt mit Hilfe der Matrix-Inversions-Subroutine INVERT*. Ein Flußdiagramm des Gesamtprogrammes LOR1 sowie ein Sitzungsprotokoll befinden sich in Anhang C3.

Als Ergebnis liefert das Programm eine Liste der berechneten Parameter für jede Linie, die Phasenfehler und die Phasenkorrekturfaktoren A und B. Die Zahlenwerte für A und B werden nach geeigneter Umformung den zugehörigen Variablen SVADDI bzw. THETA des im NMR-Betriebssystem implementierten Phasenkorrekturprogrammes zugewiesen. Ein der Lorentzanpassung folgender Aufruf der Korrektur-Routine ("PK", Berechnung über Gln. 5.11 - 5.13) führt zum "phasenrichtigen", reinen Absorptionsspektrum. In wenigen Ausnahmefällen ist es erforderlich, die Anpassung mit dem bereits korrigierten Spektrun zu wiederholen (Kap. 5.5).

Die Berechnung einer Linie dauert zwischen 2 und 5 Sekunden und ist abhängig von der Zahl der Iterationsschritte und der Breite des Anpaßintervalles. Wird eine graphische Darstellung der berechneten Signale erwünscht, so erhöht sich die Rechenzeit auf 15 - 20 Sekunden je Linie bei einer Spektrenbreite von 8-K-Datenpunkten.

5.5 Anwendungen der automatischen Phasenkorektur

In diesem Abschnitt sollen einige praktische Beispiele die Funktionsweise der automatischen Phasenkorrektur verdeutlichen. Außerdem werden die Grenzen ihrer Anwendbarkeit

---

* Die Programme FPNCAL und INVERT sind in der Bruker-Programm-Bibliothek für Benutzer der NMR-Software erhältlich

aufgezeigt. Das Verfahren ist auf ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren unter der Voraussetzung anwendbar, daß die zur Korrektur herangezogenen Signale im Originalspektrum annähernd Lorentzkontur besitzen. Im allgemeinen erfüllen die Signale hochaufgelöster NMR-Spektren diese Bedingung. Trotzdem sind Abweichungen vom Lorentzprofil möglich, die hauptsächlich auf die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes am Probenort zurückzuführen sind.

Ist die Differenz der Flächen unter der angepaßten bzw. gemessenen Signalkontur im Anpassungsintervall signifikant verschieden vom Rauschen, kann die Einbeziehung des berechneten Phasenfehlers in die lineare Regression zu falschen Korrekturwerten A und B führen. In diesem Fall ist die Prozedur unter Weglassen dieses Signals zu wiederholen. Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß für die Korrektur eines Spektrums neben dem Realteil immer der zugehörige Imaginärteil des gemessenen fourier-transformierten Spektrums benötigt wird (Kap. 5.2).

Eine Einschränkung erfährt das Verfahren darin, daß Phasenfehler > 360° durch das Anpaßverfahren nicht erfaßt werden. Prinzipiell aber ist es möglich, Phasenfehler > 360° zu erkennen :

Aus dem Zusammenhang zwischen der Delayzeit t_{DE} (Zeit zwischen Puls und Spektrenregistrierung) und der Dwellzeit t_{DW} (Aufnahmedauer je Datenpunkt) läßt sich der Phasenfehler erster Ordnung bestimmen. Verwendet man ein 4-Pol-Butterworth-Filter, das einen Phasenshift von -180° (erster Ordnung) verursacht, so ist der Phasenfehler erster Ordnung festgelegt durch Gl. 5.22

$$B = 180°/N \; (t_{DE}/t_{DW} - 1) \qquad (5.22)$$

mit N : Anzahl der Datenpunkte in der Frequenzdomäne

Wird das Verhältnis t_{DE}/t_{DW} zu groß gewählt, ergeben sich - wie aus Gl. 5.22 leicht erkennbar - Phasenfehler, die > 360° sind, d.h. der Datenpunkt N bei der höchsten Frequenz ist gegenüber dem Datenpunkt bei der relativen Frequenz Null (Datenpunkt 0) um mehr als 360° phasenverschoben.

Weil in den meisten Fällen $t_{DE}=t_{DW}$ gesetzt wird (10 bis 1000 us), ist die Detektion von derart großen Phasenfehlern für die allgemeine Anwendung der Phasenkorrektur ohne Bedeutung.

Liegt ein Phasenfehler außerhalb eines vorgegebenen Fehlerbereiches (2x Reststreuung der Geradenanpassung), wird dieser Wert von der Geradenanpassung zur Bestimmung der Faktoren A und B ausgeschlossen (z.B. gefaltete Signale).

Betrachtet man im NMR-Spektrum die Amplituden A_1, A_2 und die Phasenlagen P_1, P_2 zweier Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung δ, ergeben sich theoretisch 16 Kombinationen für die Vorzeichen dieser Parameter nach der Fourier-Transformation des FID. Die Anzahl der Kombinationen erhöht sich im allgemeinen nicht, wenn zusätzliche Linien zwischen diesen beiden Signalen im Spektrum auftreten und deren Phasenfehler linear frequenzabhängig sind. Die Phasendetektionsroutine ist in der Lage, für jede Kombination den jeweils vorzeichenrichtigen Phasenfehler zu errechnen.

5.5.1 Phasenkorrektur angewendet auf ideale NMR-Spektren (nur Singuletts, keine Überlappungen)

An einem 7-Komponenten-Testgemisch (7 Singuletts) wird die Phasenfehlerrechnung für drei Vorzeichenkombinationen

durchgeführt. Es wird angenommen, daß Signal 7 die Parameter A_1,P_1 und Signal 1 die Parameter A_2,P_2 besitzen (Abb. 5.9)

Im ersten Beispiel wird der Ablauf der Phasenkorrektur an einem Spektrum beschrieben, in dem die Amplituden ausschließlich positive und die Phasenfehler durchweg negative Vorzeichen besitzen.

In Abb. 5.9 ist ein 80-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum zu sehen, in dem die Phasenlagen der einzelnen Linien manuell dejustiert wurden, um die Wirksamkeit der Korrektur zu verdeutlichen (Spektrum a). Spektrum b zeigt das mittels des Anpaßprogrammes LOR1 berechnete Spektrum a; in Spektrum c ist die Differenz der Spektren a/b graphisch dargestellt. Die Phasenkorrektur des Spektrums a mit den berechneten Korrekturfaktoren A und B ergibt das Spektrum d. Zur Überprüfung des Ergebnisses wird das korrigierte Spektrum d nochmals einer Anpassung unterworfen. Die berechneten Parameter A und B bzw. A' und B' (aus der 2. Anpassung) sind in Tab. 5.5 zusammengefaßt.

Aus Tab. 5.5 geht hervor, daß sich nach der Phasenkorrektur die Linienlagen der meisten Signale nicht signifikant von den Linienlagen vor der Korrektur unterscheiden. Nur die Signallagen der Linie 3 unterscheiden sich geringfügig, was auf die Überlappung mit Linie 2 zurückzuführen ist. Die Amplituden der Signale beider Spektren sind ebenfalls nur unwesentlich voneinander verschieden. Diese Differenzen dürften durch Rundungsfehler bei der Berechnung verursacht worden sein.

Die Auftragung der Phasenfehler der Linien vor und nach der Korrektur gegen die relative chemische Verschiebung macht deutlich, daß durch die Korrektur die Fehler erheblich verringert werden können (Abb. 5.10). Eine weitere Korrektur erwies sich nicht als sinnvoll, da keine signifi-

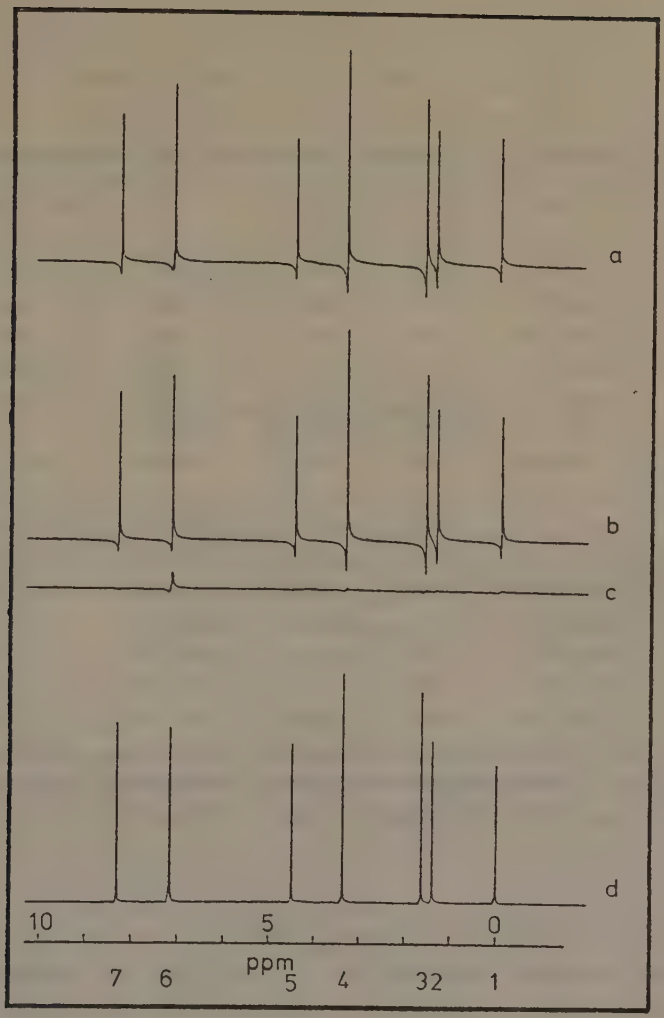


Abb. 5.9 ^{1}H-NMR-Spektrum eines 7-Komponenten-Testgemisches: 1 Tetramethysilan (TMS), 2 Cyclohexan, 3 Aceton, 4 Dioxan, 5 Methylenchlorid, 6 Benzol, 7 Trichloracetaldehyd

a : gemessenes Spektrum

b : berechnetes Spektrum

c : Differenz a - b

d : Spektrum a nach automatischer Phasenkorrektur mit Parametersatz aus Tab. 5.5

kanten Verbesserungen der Phasenlagen erreicht werden konnte*.

Linie	δ relativ	δ ppm	A_i relativ	Phasenfehler P	Phasenfehler Φ_e grd
7	657.14	8.32	2.745	- 0.497	- 29.8
6	1033.44	7.17	2.694	- 0.504	- 30.3
5	1912.99	4.49	2.385	- 0.619	- 38.3
4	2281.31	3.37	3.705	- 0.662	- 41.5
3	2850.12	1.63	3.211	- 0.713	- 45.5
2	2927.12	1.40	2.459	- 0.735	- 47.3
1	3387.36	0.00	2.193	- 0.646	- 40.3
7	657.14	8.32	2.747	$-0.52\cdot10^{-4}$	- 0.30
6	1033.44	7.17	2.686	$1.00\cdot10^{-1}$	5.75
5	1912.99	4.49	2.389	$-1.83\cdot10^{-2}$	- 1.05
4	2281.32	3.37	3.689	$-2.22\cdot10^{-2}$	- 1.27
3	2850.81	1.63	3.213	$-5.44\cdot10^{-2}$	- 3.12
2	2927.11	1.40	2.468	$-7.79\cdot10^{-2}$	- 4.47
1	3387.36	0.00	2.203	$1.14\cdot10^{-1}$	6.55

Tab. 5.5 Chemische Verschiebungen δ, Amplituden und Phasenfehler der Spektren a und d (Abb. 5.9)

Anhand der Korrekturfaktoren A und B vor bzw. A' und B' nach der Korrektur läßt sich die Effektivität des Verfahrens überprüfen : während vor der Korrektur der Fehler nullter Ordnung -26.5° betrug, verringerte sich der Fehler nach der Korrektur auf 1.5°. Der Fehler erster Ordnung wird nach der Phasenkorrektur um eine Größenordnung kleiner.

* An dieser Stelle muß angemerkt werden, daß Phasenfehler <5° im normal ausgeschriebenen Spektrum nicht erkennbar sind

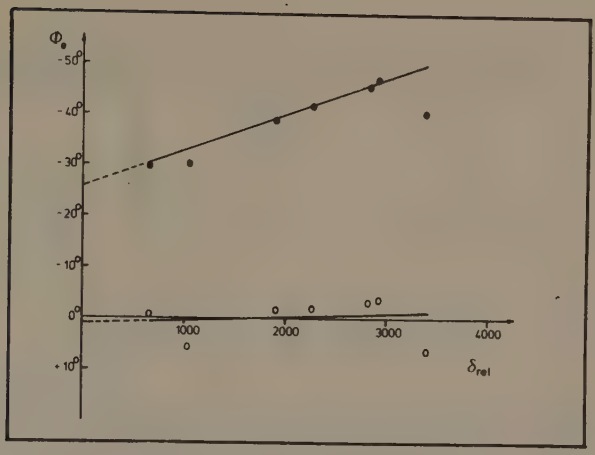


Abb. 5.10 Phasenfehler als Funktion der relativen chemischen Verschiebung vor (●) und nach (O) Korrektur des Spektrums a der Abb. 5.9

Wird der FID der Messung derselben Mischung (Zusammensetzung s. Legende der Abb. 5.9) nicht mit einer Exponentialfunktion multipliziert, erhält man nach der Fourier-Transformation das Spektrum a in Abb. 5.11. Anhand dieses Spektrums kann gezeigt werden, daß auch Signale mit annähernd 180° Phasenfehler und negativen Amplituden automatisch phasenkorrigiert werden können.

Die Konturanpassung ergab die in Tab. 5.6 aufgeführten Phasenfehler und Linienlagen der Signale. Außerdem sind die aus der Regression ermittelten Korrekturfaktoren A und b verzeichnet. Spektrum b der Abb. 5.11 ist das mit A und B phasenkorrigierte Spektrum a. Zur Kontrolle werden die Phasenfehler sowie A' und B' der Signale im korrigierten Spektrum berechnet und das Ergebnis in Tab. 5.6 angegeben.

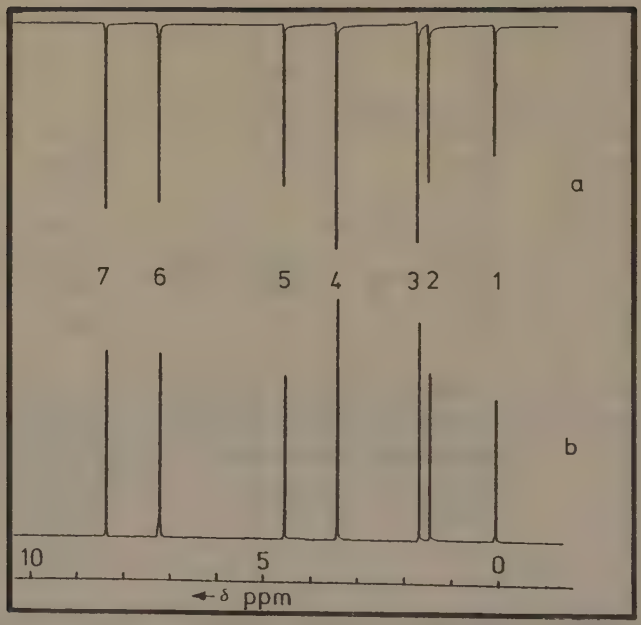


Abb. 5.11 ^{1}H-NMR-Spektrum des 7-Komponenten-Testgemisches aus Abb. 5.9
a) gemessenes Spektrum ohne exponentielle Multiplikation
b) automatisch phasenkorrigiertes Spektrum a

Der Vergleich der Phasenfehler und der Korrekturwerte beider Spektren zeigt, daß das Korrekturverfahren auch bei Phasenfehlern von etwa 180° befriedigende Ergebnisse liefert.

Spektrum	Φ_e [grd] Linie						
	1	2	3	4	5	6	7
a	170.8	162.7	164.5	169.8	172.3	184.3	180.6
b	1.5	7.5	-0.2	-0.6	-3.0	-4.4	6.3
a	$A = 186.4^{\circ}$, $B = -6.63 \cdot 10^{-3}$						
b	$A' = -0.3^{\circ}$, $B' = 5.97 \cdot 10^{-4}$						

Tab. 5.6 Phasenfehler der Signale in Abb. 5.11 sowie Korrekturfaktoren A und B bzw. A' und B' für die automatische Phasenkorrektur

Ein weiteres Beispiel soll zeigen, daß eine Phasenkorrektur auch dann möglich ist, wenn die Vorzeichen der Phasenfehler unterschiedlich sind. Hierzu wurde aus dem Spektrum d der Abb. 5.9 durch manuelle Dejustierung der Phasenlage der Signale (Verdrehen der Phasenknöpfe am Spektrometerrechner) das Spektrum a in Abb. 5.12 erzeugt. Alle Linien besitzen positive Amplituden. Nach der Phasenkorrektur erhielt man das Spektrum b in Abb. 5.12. In Tab. 5.7 sind die berechneten Phasenfehler und die Korrekturfaktoren verzeichnet. Betrachtet man die Restphasenfehler des Spektrums b (Tab. 5.7), so erkennt man, daß auch in diesem Beispiel die Korrektur zu guten Ergebnissen führt.

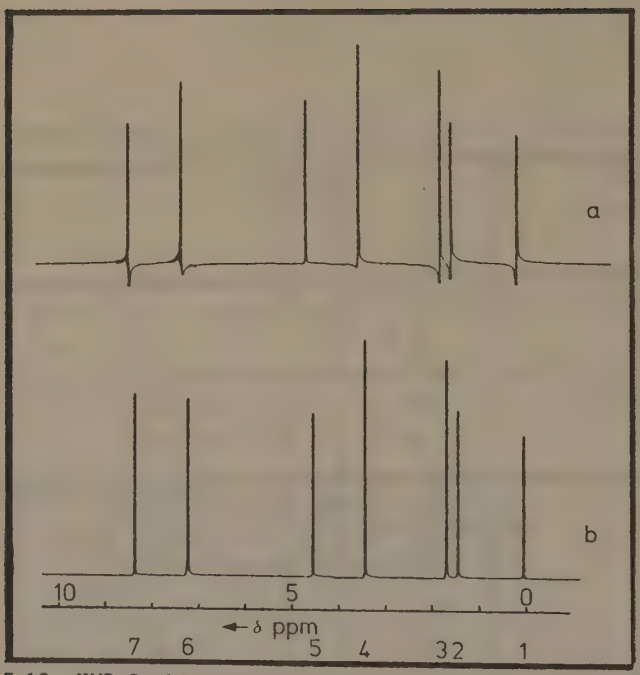


Abb. 5.12 NMR-Spektrum des Gemisches aus Abb. 5.9
a) manuell dejustiertes Spektrum d der Abb. 5.9
b) automatisch korrigiertes Spektrum a

Spektrum	e grd Linie 1	2	3	4	5	6	7	
a	-45.8	-39.0	-35.1	-12.8	1.0	41.2	48.2	
b	7.2	- 4.3	- 3.0	- 1.7	- 1.8	4.0	- 2.2	
a	A = 74.5° , B = $-3.75 \cdot 10^{-2}$							vor Korrektur
b	A'= - 1.1° , B'= $4.03 \cdot 10^{-4}$							nach Korrektur

Tab. 5.7 Phasenfehler der Signale in Abb. 5.12; berechnete Korrekturfaktoren vor und nach Phasenkorrektur

5.5.2 Anwendung der automatischen Phasenkorrektur im ^{1}H-NMR-Routinebetrieb

Durch Multiplettaufspaltungen der Signale werden in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie die Spektren häufig sehr kompliziert. An einem solchen Spektrum mit stark überlagerten Signalen soll die Anwendbarkeit des Phasenkorrekturverfahrens überprüft werden. Spektrum a der Abb. 5.13 zeigt ein 80 MHz-^{1}H-Spektrum eines Steroids, an dem die Wirksamkeit des Phasenkorrekturverfahrens getestet wurde.

Für die Bestimmung der Faktoren A und B müssen mindestens zwei Signale des Spektrums parametrisiert werden. Es ist sinnvoll, die beiden am weitesten voneinander entfernten Linien in die Rechnung einzubeziehen. Nach der Parametrisierung der Signale 1 und 2 (TMS und $CHCl_3$ (Verunreinigung aus $CDCl_3$)) wird das Spektrum a mit den berechneten Werten A und B phasenkorrigiert. Spektrum b (Abb. 5.13) zeigt das Ergebnis dieser ersten Korrektur. Die unbefriedigende Korrektur kann dadurch erklärt werden, daß das scheinbare Singulett des Signals 2 die Summe mehrerer Signale ähnlicher chemischer Verschiebungen ist. Die intensitätsstärkste Linie des Chloroform überdeckt die Signale der beiden aromatischen Protonen.

Werden A und B aus den Signalen 1 und 3 des Spektrums b (oder a) bestimmt, erhält man nach der Phasenkorrektur des Spektrums b (oder a) das Spektrum c. Wendet man in einem Parallelexperiment die konventionelle halbautomatische Phasenkorrektur ("Biggest-Peak-Methode") auf das Spektrum a an, ergibt sich das Spektrum d in Abb. 5.13, das sich im Bereich von 0.5-1.0 ppm deutlich in der Phasenlage von Spektrum c unterscheidet. Um die Phasenfehler des Spektrums d zu korrigieren, werden die Linien 1 und 3 berechnet. Eine Korrektur des Spektrums d mit den Faktoren A" und B" führt zu Spektrum e, das mit c nahezu identisch ist.

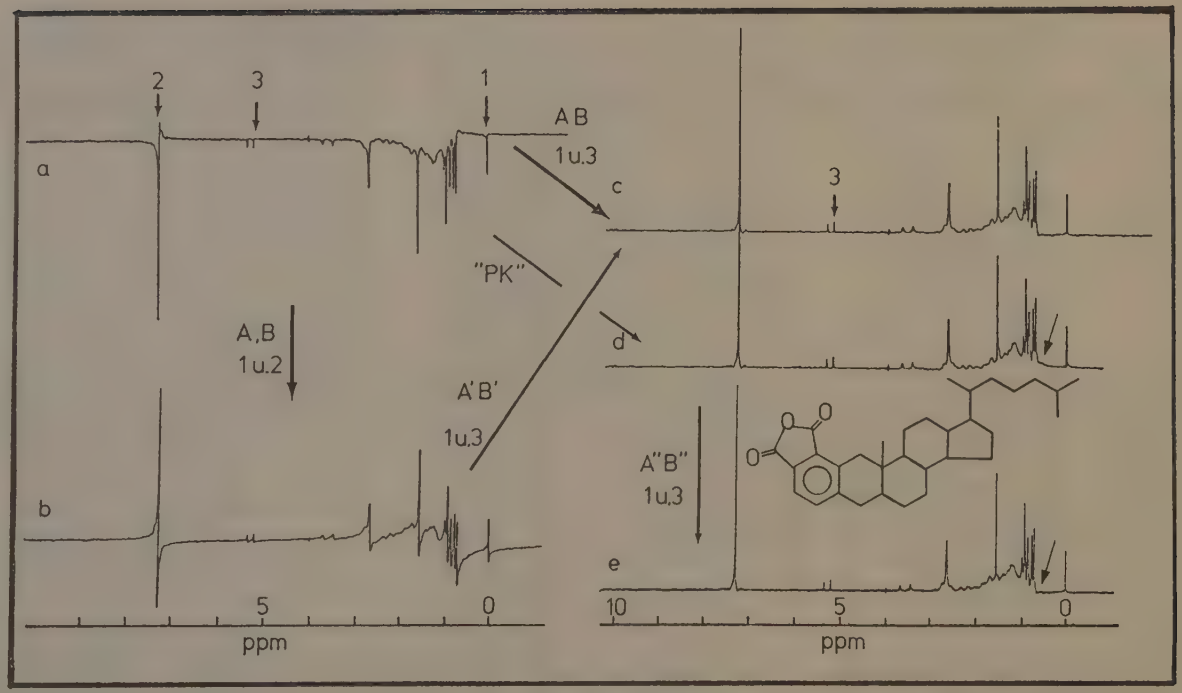


Abb. 5.13 80-MHz-^{1}H-Spektrum nach FT (Realteil)
a : gemessenes Spektrum, b : automatisch phasenkorrigiertes Spektrum a mit Faktoren A und B (errechnet aus Anpassung der Linien 1 und 2), c automatisch korrigiertes Spektrum a (aus Anpassung von 1 und 3), d konventionell phasenkorrigiertes Spektrum a ("PK"), e : automatisch korrigiertes Spektrum d mit Faktoren A" und B" (aus Anpassung der Linien 1 und 3 in Spektrum d)

Da die halbautomatische Korrektur nur etwa 0.5 s Rechenzeit benötigt, ist eine Kombination der beiden Verfahren sinnvoll :

1. Korrektur des Spektrums a nach der Biggest-Peak-Methode* , Ergebnis : Spektrum d).
2. Konturanpassung der Linien 1 und 3 aus Spektrum d mit anschließender Phasenkorrektur (Ergebnis : Spektrum e)

Der Vorteil dieser Kombination gegenüber einer zweimaligen Anpassung mit anschließender Korrektur liegt in der erheblichen Verkürzung der Rechenzeit.

5.5.3 Anwendung der automatischen Phasenkorrektur auf das ^{13}C-NMR-Routine-Spektrum des 5-Cholesten-3-on

Während die Anwendung der automatischen Phasenkorrektur auf ^{1}H-Spektren aufgrund deren Komplexizität nicht unproblematisch ist, liefern ^{13}C-Spektren gute Voraussetzungen für die Durchführung des Korrekturverfahrens. Im großen Bereich der chemischen Verschiebung von ^{13}C-Kernen (=250 ppm) ist es fast immer möglich, eine genügend große Zahl von Linien anzupassen und deren Phasenfehler zu ermitteln.

---

* Biggest-Peak-Methode : Über ein Peak-Erkennungsverfahren wird das Signal mit der größten Amplitude im unkorrigierten Spektrum gesucht. Dieses Signal wird solange im Trial-and-Error-Verfahren phasenkorrigiert (nur Fehler nullter Ordnung), bis die Amplitude maximal ist. Gleichzeitig werden alle anderen Signale um denselben Winkel phasengedreht. In vielen Fällen ist das Ergebnis zufriedenstellend, das Spektrum ist annähernd phasenkorrigiert. Das Verfahren versagt dann, wenn das Signal, an dem die Korrektur durchgeführt wird, im korrigierten Spektrum nicht die intensitätsstärkste Linie ist.

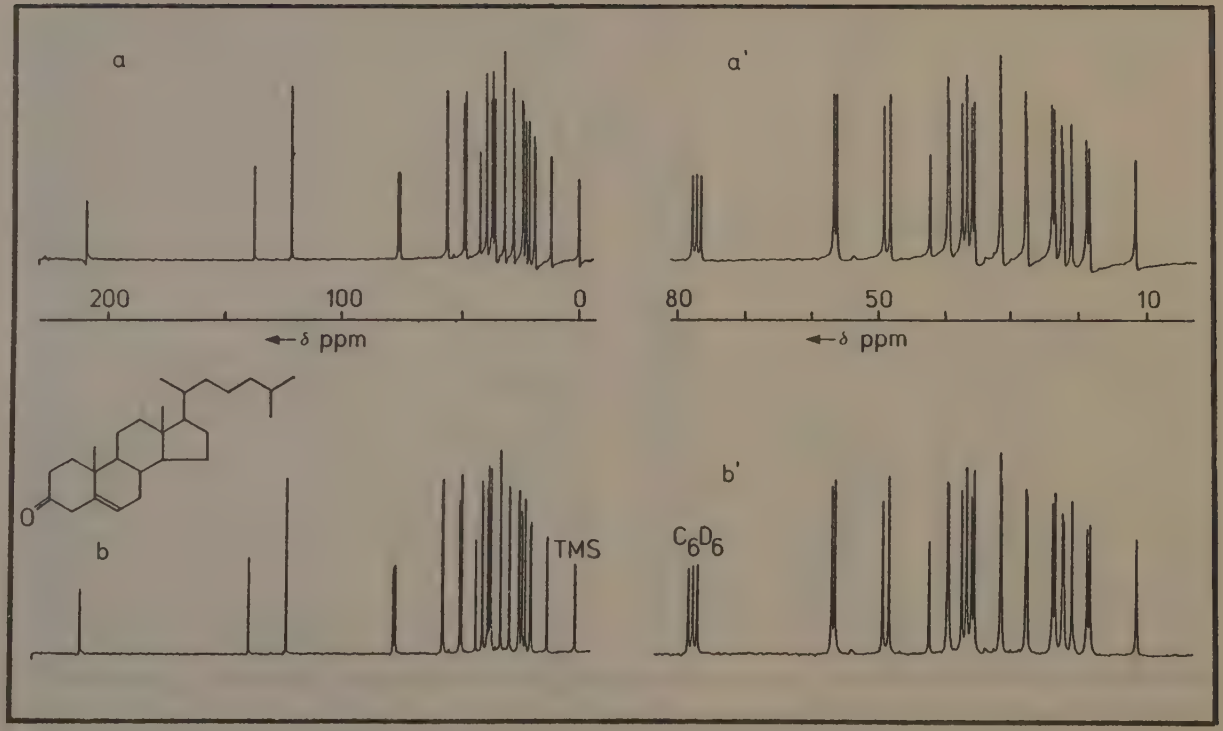


Abb. 5.14 50.3-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum des Steroids 5-Cholesten-3-on ($C_{27}H_{44}O$)
a : nach konventioneller Phasenkorrektur mit a': Ausschnitt aus a
b : automatisch korrigiertes Spektrum a nach Anpassung von 21 Linien
b': Ausschnitt aus b (Bereich 10 - 80 ppm)

Anhand eines 50.3-MHz-^{13}C-Spektrums des 5-Cholesten-3-on ($C_{27}H_{44}O$) wird die Wirkungsweise des Korrekturverfahrens auf ^{13}C-Spektren demonstriert (Abb. 5.14). Die Fouriertransformierte des FID wurde nach der Biggest-Peak-Methode phasenkorrigiert. Man erhielt das Spektrum a, in dem die Restphasenfehler des Carbonylsignales (= 220 ppm) und der aliphatischen Signale zu erkennen sind*. Die Berechnung der Korrekturfaktoren A und B erfolgte über eine lineare Regressionsanalyse unter Einbeziehung von 21 Phasenwinkeln, die mit dem Programm LOR1 bestimmt wurden.

δ_{rel}	Phasenfehler Φ_e [grd] vor Korrektur	nach Korrektur	δ_{rel}	Phasenfehler Φ_e [grd] vor Korrektur	nach Korrektur
665	-15.6	0.8	6289	29.5	-3.2
3022	- 2.3	2.1	6352	17.3	6.3
3541	0.4	1.8	6398	17.4	-5.4
5030	11.3	6.5	6412	16.8	4.6
5072	10.1	4.2	6806	24.3	8.2
5724	12.6	2.6	6848	38.5	-1.9
5739	13.8	4.1	6887	24.2	8.2
5970	15.8	5.5	7200	35.6	2.6
5999	17.1	3.2	7593	43.2	-1.5
6193	21.9	9.4			

Tab. 5.8 Phasenfehler der NMR-Signale der Spektren a und b in Abb. 5.14 (21 Linien, die übrigen 9 Signale konnten wegen zu starker Überlappungen mit benachbarten Signalen nicht angepaßt werden)
Korrekturparameter A = -27.6^{o}
B = $3.346 \cdot 10^{-2}$

* Für die freundliche Unterstützung bei der Spektrenaufnahme möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. J. Kurz, Bayer AG, Abt. Pharmaforschung, Wuppertal herzlich danken

Die anschließende Phasenkorrektur lieferte das Spektrum b. Die Darstellungen a' und b' zeigen zur Verdeutlichung des Korrektureffektes gedehnte Ausschnitte aus den Spektren a und b. In Tab. 5.8 sind die Phasenfehler und die Korrekturfaktoren für beide Spektren verzeichnet.

Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn nur 6 Linien des Spektrums a zur Ermittlung von A und B herangezogen werden (je 3 Signale vom rechten bzw. linken Spektrenrand).

Die Rechenzeit für die Phasenkorrektur beträgt für den 21-Linien-Fall 100 s und für den 6-Linien-Fall 22 s.

Abschließend muß angemerkt werden, daß das Korrekturverfahren nicht anwendbar ist, wenn

a) das Signal/Rausch-Verhältnis < 10 ist (keine Konturanpassung möglich)
b) nicht mindestens 2 Singuletts im Spektrum vorhanden sind, deren chemische Verschiebungsdifferenz groß ist ($\Delta\delta$: ^{1}H > 5ppm, ^{13}C : > 50ppm)
c) die Signalform des gemessenen NMR-Signales stark von der Lorentzkontur abweicht.

6. Diskussion der Meßergebnisse

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Ergebnisse der in dem modifizierten Kugelfallviskosimeter durchgeführten Viskositätsmessungen (Kap.4) diskutiert. In einem weiteren Abschnitt erfolgt die Berechnung der Aktivierungsenergien E_a für den viskosen Prozeß aus den Meßdaten der Gemische bzw. den Literaturwerten der Reinsubstanzen. Diesen Berechnungen schließt sich eine Diskussion der erhaltenen Werte an.

Im darauffolgenden Abschnitt werden die in den unterschiedlichen Gemischen gemessenen ^{13}C-Relaxationszeiten des Cyclopentanon kritisch beurteilt. Anhand der temperaturabhängig bestimmten Relaxationszeiten T_1, T_{1sr} und T_{1dd} werden die Aktivierungsernergien der Umorientierungsprozesse (sr- und dd-Wechselwirkung) berechnet. Über die Annahme der Proportionalität der Reorientierungs-Korrelationszeit τ_c zu η/T und dem Zusammenhang von τ_c mit $1/T_{1dd}$ (57), wird untersucht, ob für das in dieser Arbeit untersuchte Cyclopentanon in unterschiedlicher Lösungsmittelmatrix eine direkte Korrelation zwischen Viskosität und dipolarer Relaxationszeit T_{1dd} postuliert werden kann.

6.1 Problematik der Viskositätsmessungen in Substanzgemischen

Die Ergebnisse von Messungen der dynamischen Viskosität von Reinsubstanzen mit modernen Viskosimetern sind aufgrund des hohen technischen Entwicklungsstandes der Meßgeräte recht zuverlässig (Genauigkeit $\pm 1\%$). Dennoch ist anzumerken, daß trotz der hohen Meßgenauigkeit häufig Diskrepanzen zwischen Meßergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen auftreten (siehe Kap. 4, Abb. 4 (Toluol)).

Die Ergebnisse -gewonnen unter gleichen Meßbedingungen-

unterscheiden sich nicht selten um bis zu 10% im Absolutwert, während die Fehler innerhalb einer Meßreihe mit maximal 1% angegeben werden. Die meisten der für diese Messungen angewandten Verfahren lassen jedoch die Fehlerangabe von 1% sehr optimistisch erscheinen (72,73). Diese Tatsache zeigt, daß die Ergebnisse der Viskositätsmessungen von Reinsubstanzen nicht in allen Fällen frei von systematischen Fehlern sind.

Durch den Einsatz des automatisierten Kugelfallviskosimeters konnte eine Verringerung des sytematischen Fehlers in den Meßergebnissen erzielt werden. Dagegen steigt der zufällige Fehler durch die Aufsummierung der Fehler aus der Bestimmung der Kugelkonstanten und der Messung gegenüber den systematischen Fehlern aus Messungen mit konventionellen Methoden von etwa 1-2% auf 3-5% an (s. Kap. 4).

In konventionellen Viskosimetern (Kapillarviskosimeter) vergrößert sich der systematische Fehler bei der Aufzeichnung von V-T-Profilen durch die Veränderung der Eichkonstanten, deren Temperaturabhängigkeit in der Regel unbekannt ist (Die Gerätekonstante wird i.a. nur für eine Temperatur bestimmt).

Da die Abhängigkeit der Kugelkonstanten von der Temperatur im Kugelfallviskosimeter jeweils für alle Kugelpaar-NMR-Rohr-Kombinationen ermittelt wurde, ist diese Fehlerquelle weitgehend ausgeschlossen.

Wesentlich problematischer ist die Viskositätsmessung von Substanzgemischen oder Lösungen, da der Viskositätskoeffizient hier im Vergleich zu dem reiner Stoffe von zahlreichen zusätzlichen Faktoren beeinflußt wird. Es können durch Assoziatbildungen Viskositätsmaxima und auch -minima auftreten. Wird eine Substanz gelöst, die im Reinzustand bei der Meßtemperatur als Festkörper vorliegt, so verändert sich bei der Solvatation die Dichte der Lösung;

diese muß daher jeweils für die Meßtemperatur bekannt sein oder bestimmt werden.

Soll die V-T-Abhängigkeit eines binären Gemisches abgeschätzt werden, ist dessen genaue Zusammensetzung (Molenbrüche x_1, $x_2=1-x_1$) sowie die Kenntnis der Viskositäten der Reinsubstanzen bei der Meßtemperatur notwendig.

Sofern die beiden Viskositäten η_1 und η_2 der Mischungspartner in der gleichen Größenordnung liegen ($\eta_1 \approx \eta_2$), läßt sich mit der allgemeingültigen Gl. 6.1

$$\eta_{1,2}(T) = x_1 \eta_1(T) + x_2 \eta_2(T) + f(T,x_1) \qquad (6.1)$$

das V-T-Verhalten eines Zweikomponentensystems abschätzen. Der Term $f(T,x_1)$ beschreibt die Abweichung von der gewöhnlichen Mischungsregel bei der Meßtemperatur; er ist für jede Temperatur zu bestimmen. Ein anderes Modell zur Beschreibung der Viskosität einer idealen Mischung wird von Arrhenius (86) sowie Grunberg und Nissan (87) mit Gl. 6.2 gegeben

$$\ln \eta_m(T) = x_1 \ln \eta_1(T) + x_1 \ln \eta_2(T) \qquad (6.2)$$

Die aufgeführten Gründe machen deutlich, daß eine theoretische Voraussage bzw. eine mathematische Überprüfung der gemessenen V-T-Abhängigkeit ziemlich problematisch ist. Umso wichtiger erscheinen deshalb die Bemühungen, den systematischen Fehler der Messungen zu minimieren. Einen wesentlichen Vorteil gegenüber "offenen" Meßapparaturen (Kapillarviskosimeter) bieten die Kugelfallviskosimeter, in denen die Proben ohne Konzentrationsänderung und/oder Oxidation durch Luftsauerstoff über den gesamten Temperaturbe-

reich vermessen werden können.

6.2 Berechnung der Aktivierungsenergien für den viskosen Prozeß

Wird für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ein einfach exponentieller Verlauf angenommen, so können die Aktivierungsenergien E_a für den viskosen Prozeß in Reinsubstanzen aus der Steigung der Geraden (Auftragung ln η gegen 1/T) ermittelt werden. Für die Reinsubstanzen Benzol-d6, Nitrobenzol, Cyclopentanon und Phenol sind die Aktivierungsenergien berechnet worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.1 verzeichnet, die zugrundeliegenden Viskositäten wurden Tabellenwerken entnommen (72,74).

	Cyclopentanon	Benzol-d6	Nitrobenzol	Phenol
E_a [kJ/mol]	10.5	10.7	11.8	30.3

Tab. 6.1 Berechnete Aktivierungsenergien für viskosen Prozeß

Für ein Substanzgemisch läßt sich die Aktivierungsenergie zwar errechnen, aber der erhaltene Zahlenwert ist nicht trivial zu interpretieren. Geht man jedoch davon aus, daß eine ideale Mischung vorliegt (nur Stoßprozesse) und die Mischungspartner untereinander nicht in Wechselwirkung treten, so läßt sich aus Gl. 6.2 über Gl. 6.3a die allgemeine Mischungsgleichung 6.3b

$$\ln \eta_m = x_1 \cdot (\ln \eta_{01} + E_{a_1}/RT) + x_2 \cdot (\ln \eta_{02} + E_{a_2}/RT) \qquad (6.3a)$$

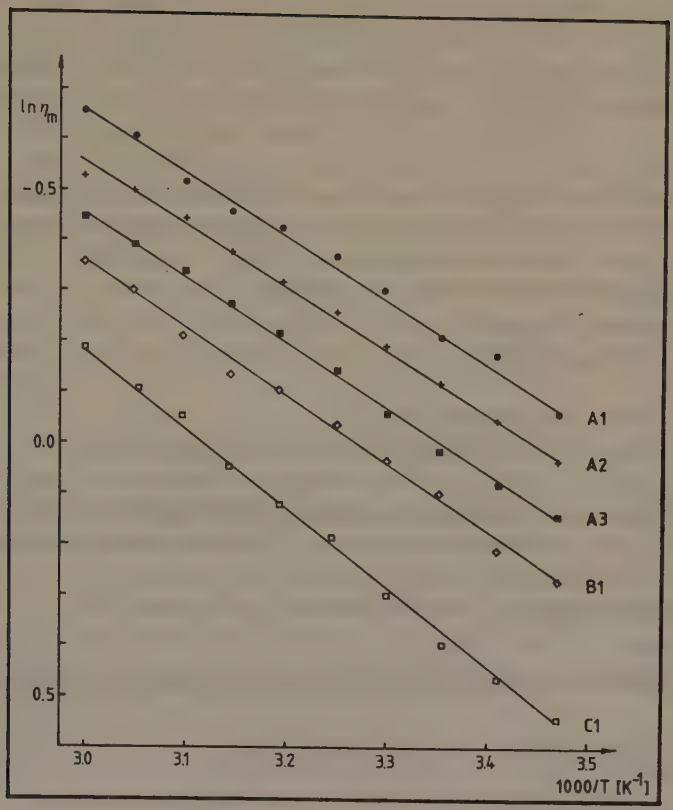


Abb. 6.1 Arrhenius-Auftragung (ln η_m gegen 1/T) der gemessenen Mischviskositäten (s. Kap. 4)

oder allgemein

$$\ln \eta_m = \sum_i (x_i \cdot \ln \eta_{0i}) + 1/RT \cdot \sum (x_i E_{ai}) \qquad (6.3b)$$

formulieren. Aus Gl. 6.3b kann abgeleitet werden, daß bei unterschiedlichen Aktivierungsenergien der reinen Komponenten eine Mischaktivierungsenergie E_{ac} gemäß Gl. 6.4 beschrieben werden kann,

$$E_{ac} = \sum_i E_{ai} \cdot x_i \qquad (6.4)$$

mit i : Komponenten 1, 2, ..., n
E_{ac} : berechnete Misch-Aktivierungsenergie

sofern nur reine Viskositätseffekte wirksam sind, d.h. die Misch-Aktivierungsenergie ergibt sich als Summe aus den mit den entsprechenden Molenbrüchen multiplizierten Aktivierungsenergien der Reinsubstanzen.

	A1	A2	A3	B1	C1	
Eam [kJ/mol]	10.3	10.2	10.9	11.1	13.4	*
E_{ac} [kJ/mol]	10.6	10.6	10.5	11.1	16.2	**

Tab 6.2 Aktivierungsenergien aus V-T-Abhängigkeiten

* berechnet aus Meßwerten (Fehler: ±0.5 kJ/mol)
** berechnet nach Modell aus Gl. 6.4

B1 : $x_{Cyclopent.}$: 0.306, $x_{Benzol\text{-}d6}$: 0.305, $x_{Nitrobenz.}$: 0.389

C1 : $x_{Cyclopent.}$: 0.367, $x_{Benzol\text{-}d6}$: 0.351, x_{Phenol} : 0.282

Die aus den Meßwerten errechneten Aktivierungsenergien

der binären Mischungen Benzol-d6 / Cylopentanon sind in Tab. 6.2 aufgeführt. Auch bei Hinzufügen eines dritten Mischungspartners sind die oben erwähnten Annahmen gültig, sofern die Wechselwirkungen im Gemisch nur über Stoßprozesse ablaufen. Diese Bedingungen sind im ternären Gemisch Benzol-d6/Cyclopentanon/Nitrobenzol erfüllt. In Abb. 6.1 sind alle gemessenen Mischviskositäten ($\ln \eta_m$) gegen die reziproke Temperatur gemäß Gl. 6.3b aufgetragen.

Im Falle der binären Gemische A1...A3 und des ternären Gemisches B1 ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den mit Gl. 6.4 berechneten Werten (Tab.6.2).

Die Untersuchungen zeigten, daß die Misch-Aktivierungsenergie des Dreikomponentengemisches C1 (Cyclopentanon - Benzol-d6 - Phenol) nicht zufriedenstellend durch Gl. 6.3 beschrieben werden kann.

Die hier zu beobachtende Diskrepanz zwischen gemessener und berechneter Aktivierungsenergie ist durch die im reinen Phenol vorhandenen intermolekularen H-Brücken zu erklären (Abb. 6.2).

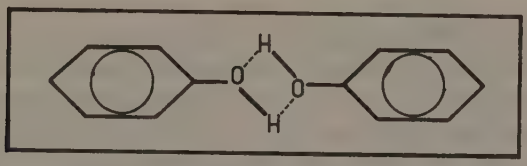


Abb. 6.2 Intermolekulare H-Brückenbindung in reinem Phenol

Wenn nämlich neben den Aktivierungsenergien der reinen Komponenten Cylopentanon und Benzol-d6 auch die aus der V-T-Abhängigkeit berechnete Aktivierungsenergie für Phenol in

Gl. 6.4 eingesetzt wird, wird die Berechnung von E_{amix} durch die Vernachlässigung der H-Brückenbindung-Wechselwirkung in reinem Phenol verfälscht. Für den viskosen Prozeß gilt

$$E_{aPh} = E_{aPhv} + E_{aPhH} \qquad (6.5)$$

E_{av} : Aktivierungsenergie der Stoßprozesse
E_{aH} : intermolekulare Wechselwirkungsenergie

Nimmt man an, daß in erster Näherung in der Mischung C1 nur Stoßprozesse ablaufen, d.h. es finden keine inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen, die zur Viskosität beitragen, so läßt sich aus der Differenz zwischen E_{ac} und E_{am} der Anteil der H-Brückenbindungs-Energie an E_{aPh} abschätzen.

$$E_{ac} = E_{aCp} \cdot x_{Cp} + E_{aB} \cdot x_B + (E_{aPhv} + E_{aPhH}) \cdot x_{Ph} \qquad (6.6)$$

$$E_{am} = E_{aCp} \cdot x_{Cp} + E_{aB} \cdot x_B + E_{aPhv} \cdot x_{Ph} \qquad (6.7)$$

Daraus folgt : $E_{aPhH} = 9.7$ kJ/mol

Der errechnete Wert liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergien für Wasserstoff-Brückenbindungen (5-20 kJ/mol). Da aber im Gemisch C1 Phenol mit Phenol, mit der Carbonylgruppe des Cyclopentanon (Abb. 6.3) und (sehr schwach) mit dem π-System des Benzol-d6 über intermolekulare H-Brückenbildung in Wechselwirkung tritt, ist der errechnete Zahlenwert nur als ein Richtwert anzusehen. Die Größe der Wechselwirkungsenergien für die möglichen H-Brückenbindungen stehen in folgender Relation untereinander (88,89,90):

$$E_{aPhH} > E_{aPhCp} >> E_{aPhB}$$

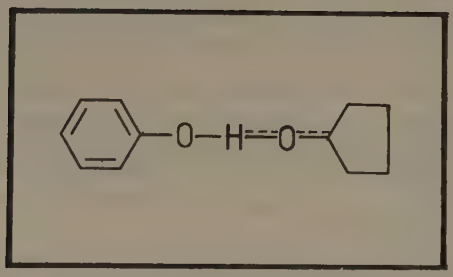


Abb. 6.3 Wasserstoff-Brückenbildung zwischen Cyclopentanon und Phenol im Dreikomponenten-Gemisch C1

Durch die Verdünnung des Phenol in der Mischung C1 und unter Berücksichtigung dieser Relation muß die Berechnung zu kleine Werte für E_{aPhH} liefern. Über die Stärke der zuletzt erwähnten Wechselwirkungen lassen sich aus den durchgeführten Messungen keine quantitativen Aussagen treffen.

6.3 Diskussion der ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten des Cyclopentanon in viskoser Matrix

Die im Anhang C.2 verzeichneten Relaxationszeiten T_{1dd} wurden nach Gl. 2.16, deren Fehler nach Gl. 5.3 bestimmt. Über das Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich unter Berücksichtigung der Meßfehler in T_1 und η_{NOE} (gemessener Overhauser-Faktor) ein Gesamtfehler von etwa 10% für die Bestimmung der dipolaren Relaxationszeiten T_{1dd}. Fehlerbestimmend ist die Präzision der Overhauser-Faktor-Messungen, da deren Fehler den Gesamtfehler in T_{1dd} in größerem Maße beeinflussen als die Meßfehler in den T_1-Messungen (s. Gl. 5.3). Die gemessenen T_1-bzw. T_{1dd}-Werte des Carbonyl-Kohlenstoffes in Cyclopentanon stehen in guter Übereinstimmung mit Meßergebnissen von Sterk und Mitarbeitern (91) sowie

Aksnes und Holak (92), sofern keine Wechselwirkung des Cyclopentanon mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen auftritt (Mischungen A1...A3, B1). In der Lösung C1 ist jedoch mit Wechselwirkungen des Cyclopentanon mit Phenol zu rechnen, die die Rotationsbewegung der Cyclopentanon-Moleküle in der Lösung durch die Ausbildung von H-Brücken behindert, d.h. die effektive Korrelationszeit τ_c wird größer.

Aus der Proportionalität

$$\tau_c \sim 1/T_1$$

folgt, daß bei steigender Korrelationszeit die Relaxationszeit abnehmen muß (29,93). Diese theoretischen Erwartungen konnten durch die Messungen bestätigt werden (s.Tab. 6.3).

Substanz	Linie	Lösungsmittel	T [K]	T_1 [s]	T_{1dd} [s]	Lit.
Cyclopentanon	C=O	C_6D_6	274	50.3	94.6 ± 9.5	(*)
	C=O	CCl_4	273	47.0	89.0	(91)
Pentanon-3	C=O	CCl_4	273	48.2	95.6	(91)
Cyclopentanon	CH_2-2	C_6D_6	274	9.1	9.1 ± 1.0	(*)
	-3			9.4	9.4 ± 1.1	(*)
Benzofuran	CH_2-2		293	9.3	9.3	(94)
	-3			11.5	11.5	(94)

Tab. 6.3 Gemessene Relaxationszeiten im Vergleich zu Meßwerten anderer Arbeitsgruppen (* : eigene Messungen)

Die gemessenen ^{13}C-Relaxationszeiten der Methylengruppen des Cyclopentanon stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den für diese Substanzklasse bekannten T_1-Werten (Tab. 6.3).

Für die ^{13}C-Kerne der beiden magnetisch unterschiedlichen Methylengruppen sind ebenfalls nur im Gemisch C1 kürzere T_1-Werte als in den übrigen Gemischen gemessen worden (Abbildungen 5.2 - 5.7; Tabelle C2 Anhang). Auch diese Beobachtung ist auf die H-Brückenbindung der Carbonylgruppe mit der Hydroxylfunktion des Phenol zurückzuführen, da aufgrund des relativ starren Molekülgerüstes diese Wechselwirkung die Beweglichkeit des Gesamtmoleküls beeinträchtigt.

6.4 Berechnung der Aktivierungsenergien des Umorientierungsprozesses des Cyclopentanon in unterschiedlicher Matrix aus dipolaren und Spin-Rotations-Relaxationszeiten

Die Aktivierungsenergien für die Umorientierung des Cyclopentanon in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurden aus den temperaturabhängigen Messungen der dipolaren Relaxationszeit T_{1dd} ermittelt. Aufgrund der Gl. 6.8 und 5.4 können die Aktivierungsenergien für das jeweilige System direkt den Auftragungen der Abbildungen 6.4 - 6.7 entnommen werden.

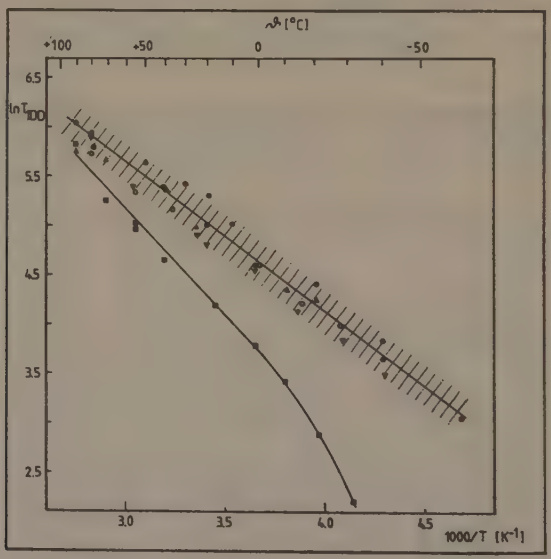


Abb. 6.4 Auftragung ln T_{1dd} gegen reziproke Temperatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der molekularen Reorientierung, C=O-Signal (Linie 1) des Cyclopentanon, (T_{1dd} in [s])

● : Mischung A1, ○: Mischung A2, ▽ : Mischung A3

▲ : Mischung B1, ■: Mischung C1

Tab. 6.4 enthält die aus den T_{1dd}-Messungen und - sofern möglich - aus den T_{1sr}-Messungen errechneten Aktivierungsenergien. Hierbei wurde angenommen, daß die Relaxation der protonierten ^{13}C-Atome des Cyclopentanon ausschließlich dipolar erfolgt ($T_{1CH2gem} = T_{1ddCH2}$). Diese Annahme ist gültig für die meisten aliphatischen ^{13}C-Kerne im beobachteten Temperaturintervall (94, 95).

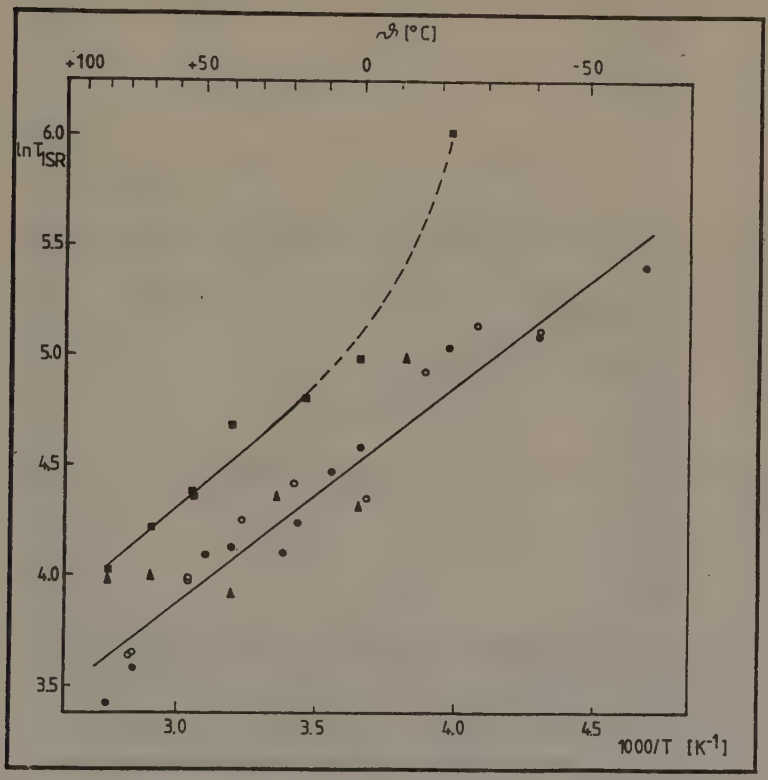
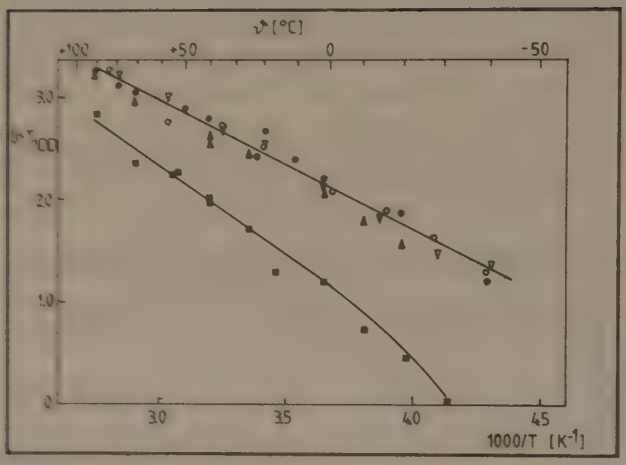


Abb. 6.5 Auftragung ln T_{1sr} gegen reziproke Temperatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der molekularen Reorientierung des Cyclopentanon in viskoser Matrix (Legende s. Abb. 6.4, Linie 1 : C=O)



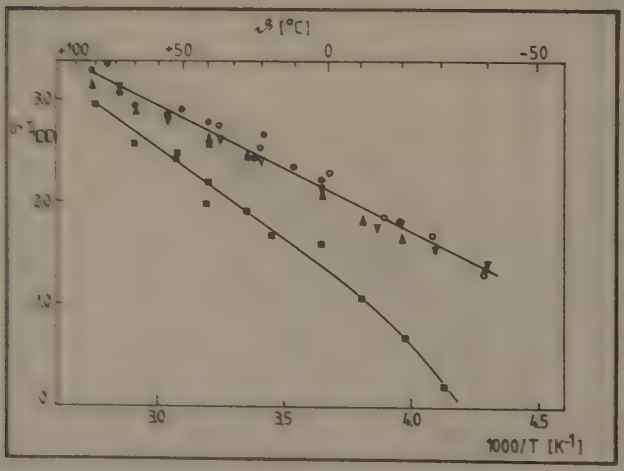


Abb. 6.6, 6.7 Auftragung ln T_{1dd} gegen reziproke Temperatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der molekularen Reorientierung des Cyclopentanon, Methylengruppen : Signal 2 (Abb 6.6)
Signal 3 (Abb. 6.7)
(Legende s. Abb. 6.4)

Mischg.	Signal	Relax.-Mechan.	E_a [kJ/mol]	ß [K x 10^3]
A1	1	sr	8.5 ± 0.6	1.018
	1	dd	12.5 ± 0.7	-1.495
	2	dd	10.3 ± 0.7	-1.226
	3	dd	9.6 ± 0.6	-1.150
A2	1	sr	8.7 ± 0.7	1.044
	1	dd	11.6 ± 1.3	-1.387
	2	dd	10.5 ± 0.7	-1.260
	3	dd	11.2 ± 0.6	-1.341
A3	1	sr	10.2 ± 1.4	1.225
	1	dd	12.9 ± 0.8	-1.541
	2	dd	11.7 ± 0.7	-1.400
	3	dd	10.6 ± 0.5	-1.270
B1	1	sr	7.1 ± 3.3	0.855
	1	dd	12.4 ± 2.3	-1.483
	2	dd	11.3 ± 0.6	-1.349
	3	dd	10.2 ± 0.2	-1.220
C1	1	sr	8.2 ± 1.6	0.981
	1	dd	20.0 ± 0.8	-2.397
	2	dd	16.5 ± 0.7	-1.972
	3	dd	15.4 ± 0.9	-1.849

Tab. 6.4 Aktivierungsenergien für Umorientierung des Cyclopentanon in den Mischungen A1...A3, B1 und C1, berechnet aus Auftragungen in Abb. 6.4 - 6.7

In den Mischungen A1...A3 und B1 sind die berechneten E_a-Werte für die einzelnen Signale des Cyclopentanon innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die ermittelten Werte bestä-

tigen die Meßergebnisse, die für protonierte aliphatische ^{13}C-Atome unter Ausschluß von chemischen Wechselwirkungen mit der Umgebung von Platzer (94) sowie Pajak und Mitarbeitern (96) mit ca. 11 kJ/mol angegeben werden. Signifikant verschieden von diesen Ergebnissen sind die Aktivierungsenergien, die für Cyclopentanon im Gemisch C1 ermittelt wurden, was im Temperaturbereich > 273 K auf intermolekulare Wechselwirkung der C=O-Gruppe mit den aciden Phenylprotonen zurückzuführen ist (dipolare Wechselwirkung).

In Mischung C1 fällt außerdem der große Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen den CH_2-Gruppen und der $-\overset{1}{C}=O$-Gruppe auf. Dieser Unterschied ($E_a(CH_2) \simeq 16$kJ/mol, $E_a(C=O) \simeq 20$kJ/mol) ist ebenfalls durch die intermolekularen Wechselwirkungen des Phenol mit Cyclopentanon zu erklären. Abb. 6.8 zeigt schematisch die Rotationsmöglichkeiten um die drei Hauptträgheitsachsen x, y und z. Bei einer Wechselwirkung mit Phenol in der dargestellten Art wird deutlich, daß die Rotationen um die Achsen y und z behindert sind.

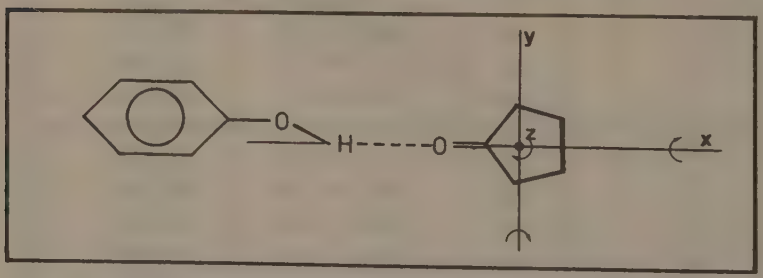


Abb. 6.8 Rotation des Cyclopentanon um seine Hauptträgheitsachsen bei intermolekularer Wechselwirkung mit Phenol (schematisch)

Diese Tatsache führt zum Anwachsen aller Aktivierungsenergien, wie es in den Messungen auch beobachtet wird. Besonders stark beeinflußt wird die $-\overset{1}{C}=O$ Aktivierungsenergie, was sich in den Meßergebnissen in einer zusätzlichen

Erhöhung der Energie um ca. 3.5 kJ/mol wiederspiegelt.

Während alle gemessenen T_{1dd}-Werte der Mischungen A1...A3 und B1 im gewählten Auftragungsmodus in guter Näherung auf einer Geraden liegen, fällt auf, daß in Mischung C1 (Phenol-zusatz) die Meßkurven aller drei Signale bei tiefen Temperaturen vom linearen Verlauf abweichen. Man beobachtet bei Temperaturen < 273 K ein Abknicken der Kurve zu kürzeren Relaxationszeiten als sie aufgrund Gl. 6.8 zu erwarten sind.

$$T_{1dd} = \text{const} \cdot \exp(-E_a/RT) \qquad (6.8)$$

Die eingeschränkte Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen und somit die Möglichkeit der stärkeren Assoziatbildung, die eine Vergrößerung des rotierenden Molekülverbandes bewirken, könnte eine Erklärung für das beobachtete Relaxationsverhalten sein (Trägheitsmoment I des assoziierten Molekülverbandes steigt, somit vergrößert sich τ_c, daraus resultiert eine Verringerung der Relaxationszeit T_{1dd}).

Ein entsprechendes Verhalten in der V-T-Abhängigkeit konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da bei tiefen Temperaturen eine Durchführung dieser Messungen aus apparativen Gründen nicht möglich war.

6.5 Korrelation Viskosität - Relaxationszeit am Beispiel Cyclopentanon in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Der funktionale Zusammenhang der Relaxationsrate $1/T_{1dd}$ mit der dynamischen Viskosität wurde von Bloembergen, Pur-

cell und Pound (BPP,(57)) durch Gl. 2.21 beschrieben. Vorausgesetzt wird hier, daß die Brownsche Molekularbewegung sowohl für die Translations- als auch für die Rotationsbewegung durch eine Diffusionsgleichung beschrieben werden kann.

$$\frac{1}{T_{1dd}} = \left[\frac{2\hbar \cdot a^3 \cdot f_r \cdot \pi \cdot \nu^4}{r^6 \cdot k} \right] \cdot \frac{\eta}{T} \qquad (2.21)$$

Aus dieser Gleichung erhält man die Proportionalität zwischen $1/T_{1dd}$, der makroskopischen Viskosität und der Temperatur

$$1/T_{1dd} \sim \text{const} \cdot \eta/T \qquad (2.22)$$

Aus der Theorie der Rotation harter Kugeln leitet man für die Korrelationszeit τ_c Gl. 6.9 ab:

$$\tau_c = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot r^3 \cdot f_r}{3\ k \cdot T} + \tau_{oi} \qquad (6.9)$$

worin τ_{oi} als Rotationskorrelationszeit der freien Rotators für $\eta=0$ angenommen wird (97). Der Mikroreibungsfaktor f_r ist allein abhängig vom Molekülvolumen und der Geometrie der Molekülhülle. Er wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen auf unterschiedliche Weise definiert (58,98,99). Dieser Faktor beschreibt die Abweichungen zwischen der makroskopisch beobachteten und der mikroskopisch effektiven Viskosität und beträgt für die in dieser Arbeit verwendeten Mischungen ca. 0.2. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Berne und Pecora (100), die τ_{oi} als eine endliche Größe ermittelten, bestreiten Whitteburg und Wang (101) die Existenz eines Achsenabschnittes in Gl. 6.9. Sie postulie-

ren unter Berufung auf das klassische Rotationsdiffusionsmodell, daß die Funktion durch den Ursprung laufen müsse. Vold und Mitarbeiter (93) errechneten die Rotationskorrelationszeiten τ_x, τ_y und τ_z für die anisotrope Rotation eines Moleküles um seine Hauptträgheitsachsen x, y und z. Ihre Ergebnisse - Auftragungen von τ_x, τ_y, τ_z gegen η/T - konnten keine der beiden Theorien mit Sicherheit bestätigen, da einige Geraden durch den Ursprung gingen, andere aber einen von Null verschiedenen Achsenabschnitt besaßen.

Für die nachfolgenden Überlegungen wird angenommen, daß $\tau_{oi}=0$ sei. Daraus folgt für die Proportionalität im Fall der isotropen Rotation Gl. 6.10 (s.a. Gl. 2.22)

$$\tau_c = \text{const} \cdot \eta/T \qquad (\tau_x = \tau_y = \tau_z) \qquad (6.10)$$

Aufgrund Gl. 6.8 konnten die Aktivierungsenergien für die Umorientierung des Cyclopentanon in viskoser Matrix aus den temperaturabhängigen Relaxationsexperimenten bestimmt werden (Tab. 6.4).

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität lassen sich die Aktivierungsenergien für den viskosen Prozeß bestimmen, da auch für diesem Falle ein Arrhenius-Ansatz angenommen werden kann (Auftragung $\ln \eta/T$ gegen $1/T$, Abb. 6.9). Die Bezeichnung des aus dieser Auftragung ermittelten Wertes als "Aktivierungsenergie" ist in diesem Zusammenhang physikalisch nicht exakt, ist aber durchaus üblich in der Literatur, die die Korrelation Viskosität - kernmagnetische Relaxation behandelt. Es werden häufig Aktivierungsenergien aus temperaturabhängig gemessenen Relaxationszeiten $E_a(1/T_{1dd})$ mit den gerade beschriebenen "Aktivierungsenergien" $E_a(\eta/T)$ verglichen (64, 65).

Die berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 6.5

verzeichnet. Zum Vergleich von $E_a(\tau_c)$ und $E_a(\eta/T)$ sind die aus den Relaxationsmessungen erhaltenen Aktivierungsenergien mit aufgeführt. Sind die Aktivierungsenergien beider Prozesse $E_a(\tau_c)$ und $E_a(\eta/T)$ gleich, so kann daraus geschlossen werden, daß die Rotationsbewegung und somit die Relaxation des Cyclopentanon von der dynamischen Viskosität abhängt (66).

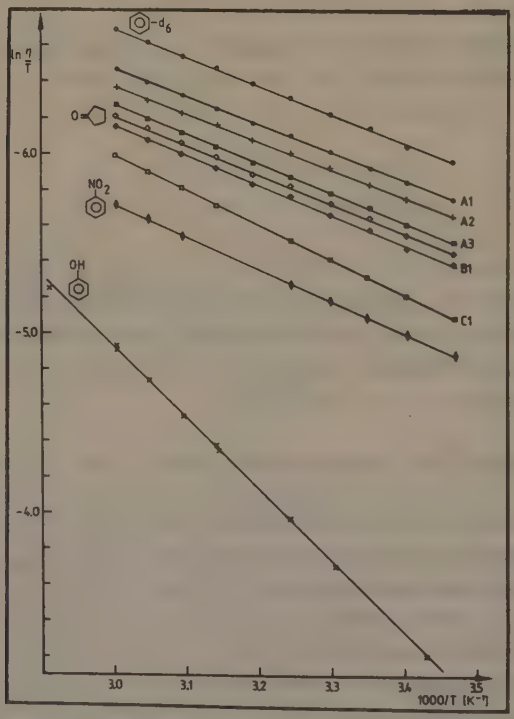


Abb. 6.9 Auftragung ln η/T gegen $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

Wie der Tab. 6.5 zu entnehmen ist, sind die Aktivie-

rungsenergien im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm$10% für T_{1dd}) im untersuchten Temperatur-Intervall gleich. Lediglich die Aktivierungsenergie, die aus temperaturabhängigen T_1-Messungen des Carbonyl-C-Atoms in Mischung C1 bestimmt wurde, weicht signifikant von den Aktivierungsenergien der beiden übrigen magnetisch nicht äquivalenten Methylen-C-Atomen ab. Aus diesem Meßergebnis läßt sich ableiten, daß die Relaxation des Carbonyl-C-Atoms in der assoziierten Lösung (H-Brückenbildung des Phenol mit Cylopentanon) nicht allein durch Viskositäts-, sondern auch durch intermolekulare Wechselwirkungs-Effekte beeinflußt wird.

	Signal	Mischung A1	A2	A3	B1	C1
$E_a(\eta/T)$ [kJ/mol]		12.7	12.8	13.5	13.7	16.0
$E_a(1/T_{1dd})$	1	12.3	11.6	12.9	12.4	20.0
$=E_a(\tau_c)$	2	10.3	10.5	11.7	11.3	16.5
[kJ/mol]	3	9.6	11.2	10.6	10.2	15.5

Tab. 6.5 Aktivierungsenergien aus unterschiedlichen Experimenten

Ein anderer Darstellungsmodus derselben Meßergebnisse verdeutlicht die oben erwähnten Schlußfolgerungen. Nach (57) sollte unter idealen Bedingungen (d.h. keine Veränderung der Molekülvolumina bzw. Bindungslängen im untersuchten Temperatur-Intervall) gelten :

$$\eta \cdot T_{1dd}/T = \text{const.} \qquad (6.10)$$

Aufgrund der Meßfehler in den Einzelmessungen wurden für die Auftragungen $\eta T_{1dd}/T$ gegen $1/T$ für die Relaxationszeiten T_{1dd} die entsprechenden Regressionswerte eingesetzt. Dieses Vorgehen erscheint vernünftig, da auch die Aktivierungsenergien aus regressierten Daten ermittelt wurden. Die

Abb. 6.10 - 6.12 zeigen die Terme T_{1dd}/T als Funktion der Temperatur.

Die Abbildungen zeigen bis auf eine Ausnahme (-$\overset{|}{\underset{|}{C}}$=O- Linie, Mischung C1) Parallelen zur Abszisse und Geraden mit negativer Steigung. Die leicht negative Steigung der Geraden kann durch die Temperaturabhängigkeit der Mikroreibungsfaktoren, die bei diesen Auftragungen nicht berücksichtigt wurde, erklärt werden.

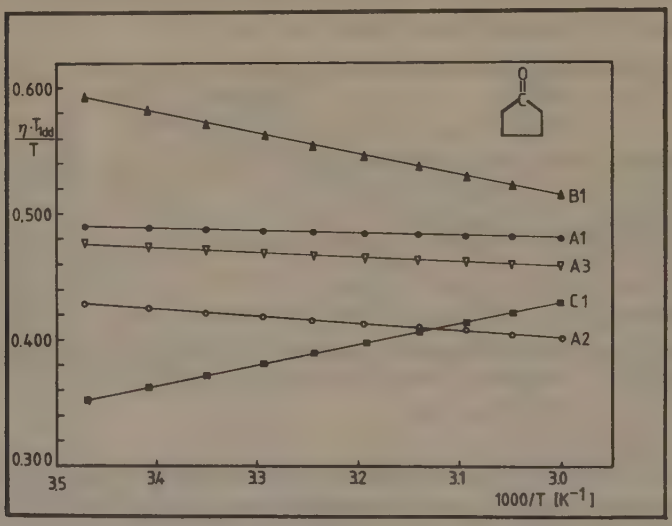


Abb. 6.10 Auftragung T_{1dd} gegen reziproke Temperatur für C-Atom 1 (Regressionswerte für T_{1dd})

Die einzige Ausnahme vom erwähnten Verhalten bildet das Carbonyl-C-Atom des Cyclopentanon in Mischung C1 (positive Steigung). Beobachtet wird hier eine Zunahme des Termes T_{1dd}/T mit steigender Temperatur. Dieser Effekt ist möglicherweise auf das Aufbrechen der Wasserstoff-Brücken bei erhöhter Temperatur zurückzuführen. Daraus resultiert eine

größere Beweglichkeit des Cyclopentanonmoleküls (τ_c wird kürzer) und somit eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit, als dies bei den übrigen Mischungen zu beobachten war (s. Kap. 5). Hieraus wird ersichtlich, daß in der assoziierten Lösung C1 nicht nur Viskositätseffekte die Korrelations- bzw. die dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit beeinflussen. Dieses Resultat wird bestätigt durch die Ergebnisse einiger anderer Arbeitsgruppen (76,93,102,103,104).

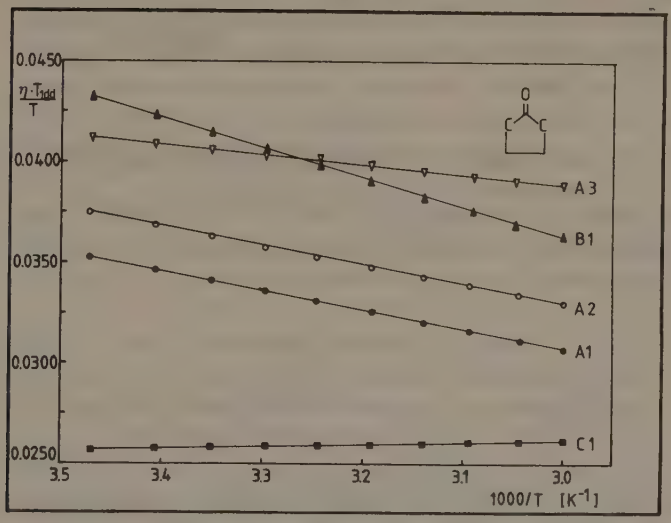


Abb. 6.11 Auftragung T_{1dd} gegen reziproke Temperatur (Regressionswerte für T_{1dd})

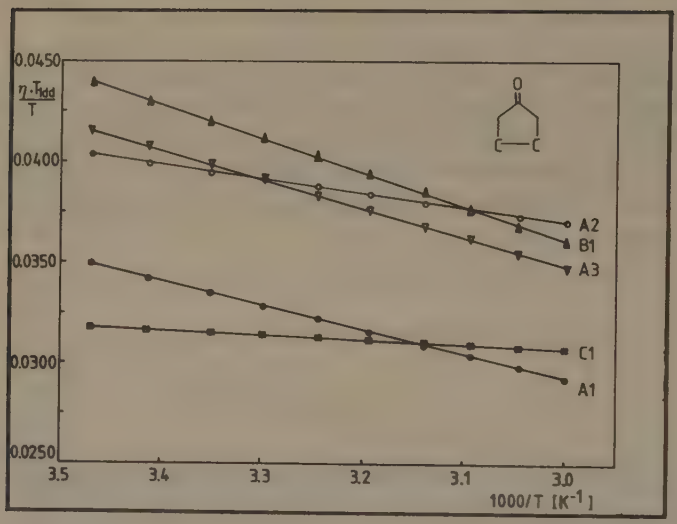


Abb. 6.12 Auftragung T_{1dd} gegen reziproke Temperatur für C-Atom 3 (Regressionswerte für T_{1dd})

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Meßmethode, die es ermöglicht, dynamische Viskositäten von Substanzgemischen und T_1-NMR-Relaxationszeiten dieser Gemische unter identischen Probenbedingungen, d.h. im selben Probenbehältnis (NMR-Rohr) zu bestimmen.

Anhand von Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzungen wurde unter Einsatz dieser Meßapparatur die Korrelation Viskosität - dipolare Relaxationszeit untersucht. Die Erstellung der Meßapparatur sowie die Überprüfung seiner Einsatzmöglichkeit erforderte die Bearbeitung mehrerer Teilgebiete :

1.) Es wurde ein Kugelfallviskosimeter nach Höppler derart modifiziert, daß im Viskosimeter die Fallzeiten zweier Kugeln unterschiedlicher Dichte für eine definierte Fallstrecke simultan gemessen werden konnten. Als Fallrohr wurde ein kommerziell erhältliches NMR-Rohr (ä. D. 10 mm) verwendet. Für diese Messungen erwiesen sich Glaskugeln als besonders geeignet.

2.) Zur Überwachung und Steuerung des Viskosimeters sowie zur Meßdatenausgabe wurde ein Mikroprozessor-System eingesetzt, das die einzelnen Steuer- und Meßaufgaben wie

   a) Schwenken des Viskosimeters
   b) elektronische Fallzeitmessung
   c) Temperatursteuerung und -überwachung
   d) Meßwertausgabe

   koordiniert. Die Schnittstellen zu a - d und die Hardware zur Verifizierung dieser Teilaufgaben wurden unter dem Aspekt der höchstmöglichen Automatisierung konzipiert.

3.) Es wurde ein Steuerprogramm erstellt, das alle Steuer-

funktionen automatisiert. Es bietet die Möglichkeit, ein Temperaturprogramm mit maximal 15 Meßstellen zu generieren, die Anzahl der Wiederholungsmessungen (max. 255) einzugeben und den Fallwinkel der Kugeln (0 - 90°) vorzuwählen. Die Protokollierung der Meßwerte erfolgte auf einem Drucker.

4.) Anhand der aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Kugelfallzeiten in verschiedenen organischen Lösungsmiteln ermittelten dynamischen Viskositäten und Dichten und den entsprechenden Literaturdaten wurde die Funktion der Meßapparatur überprüft. Es wurde der Einfluß der Fehler der Meßparameter (Positionierungsfehler, zufälliger Fehler in den Zeitmessungen) auf die zu bestimmenden Größen Kugelkonstante, Dichte und Viskosität abgeschätzt. Der Fehler in der Dichtebestimmung wurde zu 3 - 8%, der Fehler in den errechneten Viskositäten zu 4% ermittelt. Es zeigte sich, daß der Fehler in der Bestimmung der Kugelkonstanten das Ergebnis der Viskositätsberechnung stärker beeinflußt als der Dichtefehler. Fehlerbestimmend für die Ermittlung der Kugelkonstanten war die Einstellgenauigkeit des Fallwinkels. Die mit dem automatisierten Viskosimeter erhaltenen Meßergebnisse stimmen gut mit Literaturdaten überein.

5.) Mit der entwickelten Apparatur wurden an binären (Cyclopentanon, Benzol-d6) und ternären Gemischen (Cyclopentanon, Benzol-d6, Nitrobenzol bzw. Phenol) im Temperaturintervall 10 - 60°C durchgeführt. Es wurden die Aktivierungsenergien des viskosen Prozesses aus der Arrhenius-Auftragung für diese Mischungen errechnet. Aus den Ergebnissen läßt sich auf die Größenordnung der Wechselwirkungsenergie der Wasserstoff-Brücken zwischen Cyclopentanon und Phenol schließen.

6.) Die in 5.) genannten Substanzgemische wurden ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht und die T_1-Spin-Gitter-Relaxationszeiten temperaturabhängig bestimmt. Aus den T_1-Messungen und zusätzlichen Overhauser-Experimenten wurden die Spin-Rotations- und dipolaren Relaxationzeiten T_{1sr} bzw. T_{1dd} ermittelt. Über die Temperaturabhängigkeit der dipolaren Relaxationszeiten wurde die Aktivierungsenergie der molekularen Umorientierung des Cyclopentanon in viskoser Matrix berechnet. Aus der erheblich größeren Aktivierungsenergie in der Mischung Cyclopentanon - Benzol-d6 - Phenol gegenüber den anderen Mischungen wurde auf eine Assoziatbildung über Wasserstoff-Brücken in dieser Mischung zwischen Phenol und Cyclopentanon geschlossen.

7.) Es wurde ein Phasenkorrekturverfahren für ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektren entwickelt, das es ermöglicht, automatisch die Phasenfehler nullter und erster Ordnung eines Spektrums mit Hilfe einer Lorentzkonturanpassung zu berechnen. Es erfolgte die Implementierung des erstellten Rechenprogrammes in ein bestehendes NMR-Datensystem. Anhand von Anwendungen des Korrekturverfahrens auf verschiedene ^1H- und ^{13}C-Routine-Spektren zeigte sich, daß das Verfahren äußerst befriedigende Ergebnisse lieferte.

8. Literaturverzeichnis

1) J.Cl. Maxwell
Theory of Heat, 279 (1872)

2) J. Eyring
J. Chem. Phys. 4, 283 (1936)

3) H. Vogel
Phys. Z. 22, 645 (1921)

4) L.D. Eicher, B.J. Zwolinski
J. Phys. Chem. 75, 2016 (1971)

5) J. Melsheimer, K. Langner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 539 (1979)

6) G.J. Dienes
J. Appl. Phys. 24, 779 (1953)

7) P.B. Macedo, T.A. Litowitz
J. Chem. Phys. 42, 245 (1965)

8) C. Walther
Z. Maschinenbau 10, 671 (1931)

9) L. Ubbelohde
"Zur Viskosimetrie", 7.Auflage (1965)
Hirzel Verlag Stuttgart

10) G.H. Göttner
"Über Kennzahlen für das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Schmierstoffen", Hirzel Verlag, Leipzig 1949

11) L. Ubbelohde, M. Kemmler
Öl und Kohle 14, 541 (1938)

12) C. Zerbe
"Mineralöle", 2.Aufl.,39ff, Springer Verlag
Berlin, Heidelberg, New York 1969

13) E. Kuss
Chem. Ing. Technik 28, 241 (1956)

14) E. Hauser
Ann. d. Physik 4, Bd.4 (1901)

15) "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie"
3. Auflage, Verlag Urban-Schwarzenberg,
München, Berlin 1961

16) E.C. Bingham
J Rheology 1, 418 (1930)

17) J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler
"Messen und Regeln in der Chemischen Technik",
Verlag Springer Berlin, Heidelberg (1957)

18) A. Ladenburg
Z. Ann. d. Phys. 22, 473 (1907)

19) F. Höppler
Z. Techn. Phys. 14, 165 (1933)

20) F. Höppler
Erdgas und Erdöl, 6.Bd., 600 (19xx)

21) A.E. Flowers
Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 14, 565 (1914)

22) W. Weber
Koll. Z., Bd. 147, S. 14, Mai/Juni (1956)

23) G. Duffing
Z. ang. Math. Mech. 13, 366 (1933)

24) R. Wobser, F. Müller
Z. Koll. Beih. 52 , 53 (1940)

25) R.M. Hubbard, G.G. Brown
Chem. Anal. 35, 1276 (1943)

26) A.A. Günkel
Diplomarbeit, Aachen (1967)

27) F. Bloch, W.W. Hansen, M.E. Packard
Phys. Rev. 69, 127 (1946)

28) E. Breitmaier, K.-H. Spohn, S.Berger
Angew. Chem. 87, 152 (1975)

29) A. Abragam
"The Principles of Nuclear Magnetism",
Oxford University Press, Oxford 1961

30) T.C. Farrar, E.D. Becker
"Pulse and Fourier Transform NMR"
Academic Press, New York 1971

31) P.S. Hubbard
Phys. Rev., 131, 275 (1963)

32) R.J.C. Brown, H.S. Gutowsky, K. Shimomura
J. Chem. Phys. 38, 76 (1963)

33) J.R. Lyerla, G.C. Levy
"Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy", Vol.1
Wiley Interscience, New York 1974

34) D.A. Wright, D.E. Axelson, G.C. Levy
"Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy", Vol.3
Wiley Interscience, New York 1979

35) H.Y. Carr, E.M.Purcell
Phys. Rev. 94, 630 (1954)

36) R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein, D.E. Phelps
J. Chem. Phys. 48, 383 (1968)

37) D. Canet, G.C. Levy, I.R. Peat
J. Magn. Resonance 18, 199 (1975)

38) R. Freeman, H.D.W. Hill
J. Chem. Phys. 54, 3367 (1971)

39) J.L. Markley, W.J. Horsley, M.P. Klein
J. Chem. Phys. 55, 3604 (1971)

40) M.L. Martin, J.-J. Delpuech, G.J. Martin
"Practical NMR-Spectroscopy"
Verlag Heyden, London 1980

41) A.W. Overhauser
Phys. Rev. 91, 476 (1953)

42) J.H. Noggle, R.E. Schirmer
"The Nuclear Overhauser Effect", Chapt. 1
Academic Press, New York, London 1971

43) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein
"High Resolution NMR", McGraw Hill New York, 1959

44) J.G. Powles, D.J. Neals
Proc. Phys. Soc. 78, 377 (1961)

45) G.C. Levy, J.D. Cargioli, F.A.L. Anet,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 1527 (1973)

46) D.E. Woessner
J. Chem. Phys., 37, 647 (1962)

47) D.E. Woessner
J. Chem. Phys. 36, 1 (1962)

48) W.T. Huntress
J. Chem. Phys., 48, 3524 (1968)

49) K.F. Kuhlman, D.M. Grant
J. Chem. Phys. 55, 1998 (1971)

50) R. Gerhards
Dissertation, Bochum 1977

51) R. Gerhards, W. Dietrich, G. Bergmann, H. Duddeck
J. Magn. Resonance 36, 189 (1979)

52) M. Wiecken
Dissertation, Bochum 1982

53) K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamamaka, M. Ogawa
Bull. Chem. Soc. Japan 50(9), 2391 (1977)

54) "Sadtler Standard Carbon-13 NMR-Spectra",
Sadtler Research Laboratories, Philadelphia 1977

55) P. Berntsson, R.E. Carter
Acta Pharm. Suedca 18, 221 (1981)

56) J.B. Lambert, R.J. Nienhuis, J.W. Keepers
Angew. Chem. 93, 553 (1981)

57) N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound
Phys. Rev. 53, 715 (1938)

58) A. Spernol, K. Wirtz
Z. Naturforschg. 8a, 522 (1953)

59) H.S. Gutowsky, D.E. Woessner
Phys. Rev. 104, 841 (1956)

61) K. Sato, A. Nishioka
J. Magn. Reson. 6, 231 (1972)

62) H. Sterk, E. Maier
Advan. Mol. Relax. Proc., 22, 17 (1982)

63) H. Sterk, J. Kalcher, G. Kollenz, H. Waldenberger
Z. Naturforsch. 34a, 375 (1979)

64) K.-L. Oehme, G. Rudakoff, R. Radeglia
Advan. Mol. Relax. Proc., 12, 87 (1978)

65) B. Ancian, B. Tiffon, J.-E. Dubois
J. Chem. Phys. 74(10), 5857 (1981)

66) B. Ancian, B. Tiffon, J.-E. Dubois
Chem. Phys. Letters 65, 281 (1979)

67) M. Tümmers
Dissertation, Bochum 1979

68) C. Gerthsen, H.O. Kneser
"Physik", 10. Auflage (1969), 316ff.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

69) Intel "Application Note" 1980
Intel Corporation, Santa Clara

70) Intel "Data Catalog" 1981
Intel Corporation, Santa Clara

71) G. Bergmann, F.Zöhrer
DBP 1014 995 vom 13.2.1958

72) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Bd.II,
5. Teil, 6. Auflage, Berlin 1969

73) A. Weissberger, E. Proskauer
"Organic Solvents", 2. Aufl., Vol VII
Interscience Publishers (1963)
New York, London, Sydney

74) R.C. West (Herausgeber)
"Handbook of Chemistry and Physics", 52nd Edition
The Chemical Rubber Co., Cleveland (1971)

75) L. Sachs
"Angewandte Statistik", 4.Aufl. (1974)
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

76) W. Dietrich
Dissertation, Aachen 1968

77) B. Fröhlich
Diplomarbeit, Bochum 1977

78) W. Dietrich, B. Fröhlich, G. Bergmann
J. Magn. Resonance 40, 519 (1980)

79) W. Dietrich, G. Bergmann, R. Gerhards
Z. Anal. Chem. 279, 177 (1976)

80) M. Wiecken
Diplomarbeit, Bochum 1976

81) R. Gerhards, W. Dietrich
J. Magn. Resonance, 23, 21 (1976)

82) D. Canet
J. Magn. Resonance, 361 (1976)

83) A. Ericsson, J. Kowalewski
J. Magn. Reson. 40, 9 (1980)

84) W. Dietrich, private Mitteilung

85) U. Günther
Dissertation, Bochum 1982

86) S. Arrhenius
J. Phys. Chem., 1, 285 (1887)

87) L. Grunberg, R. Nissan
Nature, 164, 799 (1949)

88) Y.K. Syrkin, M.E. Dyatkina
"Structure of Molecules and Chemical Bond",
Interscience Publishers, New York (1950) 273 ff.

89) L. Pauling
"Die Natur der chemischen Bindung",
Verlag Chemie , Weinheim/Bergstraße, (1961) 418 ff.

90) Patai
"The Chemistry of the Carbonyl Group"
Interscience Publishers, New York (1971) 17 ff.

91) H. Sterk, J. Kalcher, G. Kollenz
Z. Physik. Chemie , 118, 151 (1979)

92) D.W. Aksnes, T.A. Holak
Org. Magn. Reson. 17, 285 (1981)

93) E.J. Pedersen, R.R. Vold, R.L. Vold
Mol. Physics, 35, 997 (1978)

94) N. Platzer
Org. Magn. Reson. 11, 350 (1978)

95) J.L. Lambert, D.A. Netzel
J. Am. Chem. Soc., 98, 3783 (1976)

96) Z. Pajak, L. Latanowitz, K. Jurga
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 143 (1983)

97) R.R. Vold, R.L. Vold, N.M. Szeverenyi
J. Chem. Phys. 70(11), 5213 (1979)

98) A. Gierer, K. Wirtz
Z. Naturforschg. 8a, 532 (1953)

99) C.-M. Hu, R. Zwanzig
J. Chem. Phys., 60, 4354 (1974)

100) B.J. Berne, R. Pecora
"Dynamic Light Scattering"
Wiley-Interscience, New York 1976

101) S.L. Whittenburg, C.H. Wang
J. Chem. Phys., 66, 4995 (1977)

102) A. Olivson, E. Lippmaa
Chem. Phys. Lett., 11, 241 (1971)

103) L.J. Burnett, S.B.W. Roeder
J. Chem. Phys., 60, 2420 (1974)

104) L. Oehlmann
Dissertation, Aachen 1967

Anhang A Schaltskizzen

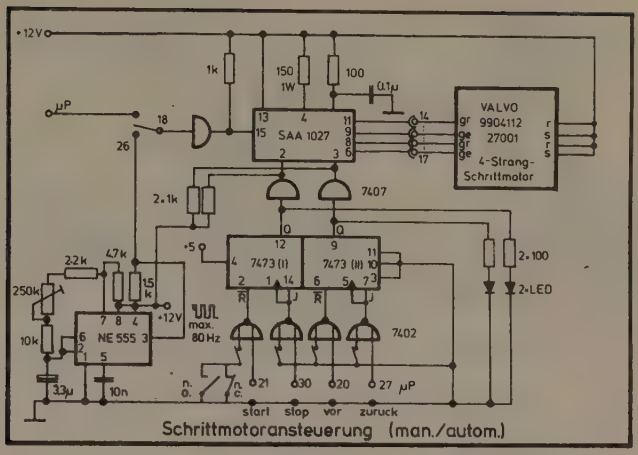


Abb. A1 Schaltskizze Schrittmotoransteuerung

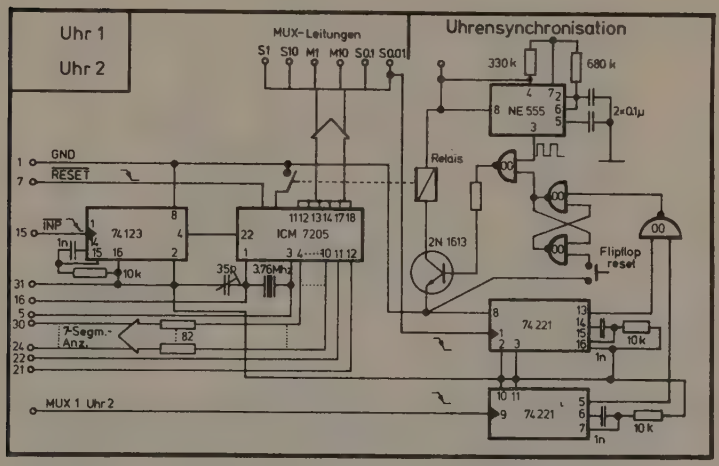


Abb. A2 Schaltskizze der Uhren 1 und 2 des automatischen Kugelfallviskosimeters (MUX : Abk. für Multiplex-)

Fortsetzung: Schaltskizzen

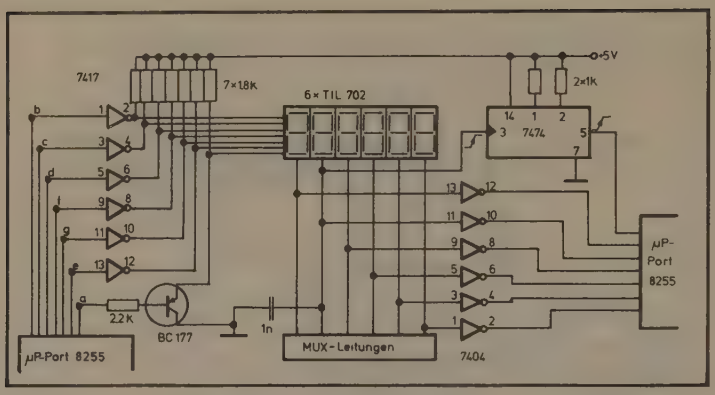


Abb. A3 Schnittstelle µP-Port - Uhrenbaustein
(a...f : Anschluß an Uhrenbaustein, Abb. A1 24...30)

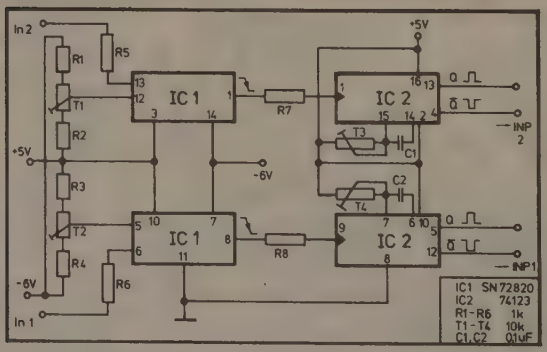


Abb. A4 Komparatorschaltung für Uhrenauslösung, In1 und In2 : Ausgänge von Lichtschrankenverstärker

A0 - A6 : 7-Segmentanzeige UHR 1
B0 - B6 : " . UHR 2
C0 - C5 : Ziffern – Multiplexleitungen
C6 , C7 : Temperatur – Vorzeichenabfrage

8255-1

A0 - A7 : BCD Ausgang Thermometer high byte
B0 - B7 : " low byte
C0 - C2 : Reset UHR 1, UHR 2, Steuerlogik
C3 : Heizungsschalter "EIN/AUS"
C4 : Thermometerdisplay "HALT"
C6 : Schrittmotor "TAKT"
C7 : " "DREHRICHTUNG"

8255-2

Abb. A5 Pin-Belegung der beiden Port-Bausteine 8255A

Anhang B1

Programmliste des Programmes "AUSW.FTN" (Viskositätsauswertung)

```
c       Auswerteprogramm zur Eichung oder Viskositaetsbestimmung
c
c        Die Kenndaten sowie die Messdaten werden von der anzugebenden
c        Datei gelesen.
c        Der Substanzname darf max. 100 Zeichen umfassen; die
c        gemessenen Fallzeiten werden im INTEGER-Format im EDI-Modus
c        auf die zu lesende Datei geschrieben.
c        Das Programm ermoeglicht die Berechnung der unbekannten Dichte
c        und der Viskositaet sowie die Berechnung der Kugelkonstanten.
c
         IMPLICIT REAL(A-H),REAL(O-Z)
         REAL MW1,MW2
         BYTE SATZ,NBUFF,DATEI,AUSDAT
         DIMENSION KDAT(5),SATZ(100),FZ1(300),FZ2(300),FZS1(300),FZS2(300),
        1 DATEI(30),AUSDAT(40)
         TYPE 120
120      FORMAT('$AUSDAT : ')
         ACCEPT 121,NC,(AUSDAT(I),I=1,NC)
121      FORMAT(Q,40A1)
         CALL ASSIGN(3,AUSDAT,NC)
         CALL ASSIGN(2,'NAMDAT.DAT')
         DO 1999 IS=1,30
1        READ(2,80),NCHAR,(DATEI(I),I=1,NCHAR)
80       FORMAT(Q,30A1)
         IF(DATEI(1).EQ.'0')GOTO 3000
         CALL ASSIGN (1,DATEI,NCHAR)
C        Einlesen der Kenndaten KDAT
         READ(1,*) (KDAT(I),I=1,5),WINK,TEMP
         READ (1,102) NCH,(SATZ(I),I=1,NCH)
102      FORMAT(Q,100A1)
         PI=3.14159
         WINKEL=PI/180.*WINK
C
C        Einlesen der Fallzeiten von Kugel 1 und 2
c
         READ (1,*)NMES1,(FZ1(I),I=1,NMES1)
         READ (1,*)NMES2,(FZ2(I),I=1,NMES2)
C
C        Umrechnung der Fallzeiten in Sekunden
c
         DO 10 I=1,NMES1
         IFS1=FZ1(I)*0.0001
         FZS1(I)=IFS1*60+(MOD(FZ1(I),1.E4)/1.E2)
10       CONTINUE
         DO 20 I=1,NMES2
         IFS2=FZ2(I)*0.0001
         FZS2(I)=IFS2*60+(MOD(FZ2(I),1.E4)/1.E2)
20       CONTINUE
C
C        Statistik
```

```
      SUM1=0.
      SUM2=0.
      SUM3=0.
      SUM4=0.
      DO 30 I=1,NMES1
      SUM1=SUM1+FZS1(I)
      SUM2=SUM2+FZS1(I)**2
30    CONTINUE
      DO 40 I=1,NMES2
      SUM3= SUM3+FZS2(I)
      SUM4=SUM4+FZS2(I)**2
40    CONTINUE
      N1=NMES1-1
      N2=NMES2-1
      SDEV1=SQRT((SUM2-(SUM1**2/NMES1))/N1)
      SDEV2=SQRT((SUM4-(SUM3**2/NMES2))/N2)
      MW1=SUM1/NMES1
      MW2=SUM3/NMES2
      VAR1=SDEV1/MW1*100.
      VAR2=SDEV2/MW2*100.
C
C     Wahlschalter Eichung oder Viskositaetsbestimmung
      READ (1,*)DENSK1,DENSK2
      READ (1,150) NBUFF
150   FORMAT (A1)
      IF(NBUFF.EQ.'V') GOTO 1000
      IF(NBUFF.NE.'E')GOTO 3000
C
C     BEI EICHUNG : Berechnung der Kugelkonstanten
C
      READ (1,*) VIS,DENS
      CON1=VIS/(MW1*(DENSK1-DENS)*SIN(WINKEL))
      CON2=VIS/(MW2*(DENSK2-DENS)*SIN(WINKEL))
      WRITE(3,107)
107   FORMAT('0'31('*'),' Eichung ',32('*'),/,/)
      GOTO 1001
C
C     VISKOSITAETSBESTIMMUNG
C
1000  READ(1,100) CON1,CON2
100   FORMAT(/,F10.5,F10.5)
      C=CON2*MW2/(CON1*MW1)
      DENSIT=(C*DENSK2-DENSK1)/(C-1)
      VIS1=CON1*MW1*(DENSK1-DENSIT)*SIN(WINKEL)
      WRITE(3,109)
109   FORMAT('0'25('*'),' VISKOSITAETSMESSUNG ',26('*'),/,/)
C
C     DATENAUSGABE
C
1001  WRITE(3,103)(DATEI(I),I=1,NCHAR)
103   FORMAT(X,'DATEI',13X,':',30A1)
      WRITE(3,110)SATZ,(KDAT(I),I=1,5),WINK,TEMP
110   FORMAT('0SUBSTANZ',10X,':  ',100A1,/,/,
      1' Datum ',12X,':  ',I2,'.',I2,'.',I4,/,
      2' Messung Nr.        :',I4,/,
      3' NMR-Roehrchen Nr. :  ',I2,/,
      4' Winkel [Grad]      :  ',F5.2,/,
      5' Temperatur [C]     :  ',F5.2,/,/,
      6 21X,'   Kugel 1     Kugel 2',/)
```

```
      WRITE(3,111)DENSK1,DENSK2
111   FORMAT('0Dichte [g/cm**3]  :     ', F6.4,5X,F6.4,/,
     1' Fallzeiten [sek]  :')
      IF(NMES1-NMES2)11,22,22
11    DO 33 I=1,NMES2
      WRITE(3,112)FZS1(I),FZS2(I)
33    CONTINUE
      GOTO 44
22    DO 44 I=1,NMES1
      WRITE(3,112)FZS1(I),FZS2(I)
44    CONTINUE
112   FORMAT(X,21X,F7.2,4X,F7.2)
      WRITE(3,200)MW1,MW2,SDEV1,SDEV2,VAR1,VAR2,
200   FORMAT('0Mittelwert',8X,':',2X,F7.2,4X,F7.2,/,
     1' Standardabweichung:',4X,F7.4,4X,F7.4,/,
     2' Var.-Koeff.[%]',4X,':',4X,F7.4,4X,F7.4)
      IF(NBUFF.EQ.'V')GOTO 1002
      WRITE(3,113)VIS,DENS
113   FORMAT('0EICHSUBSTANZ',/,
     1' Viskositaet [cP]  :    ',F7.4,/,
     2' Dichte [G/CM**3]  :    ',F7.4)
      WRITE(3,114)CON1,CON2
114   FORMAT('0Kugelkonstanten   :',
     12X,F12.7,2X,F12.7,/)
      GOTO 9999
1002  WRITE(3,115)CON1,CON2
115   FORMAT('0Kugelkonstanten   :',3X,F9.7,2X,F9.7,/)
      WRITE(3,116)DENSIT,VIS1
116   FORMAT('0',/,' Dichte [g/cm**3]  :    ',F8.5,/,
     1' Viskositaet [cP]  :    ',F8.5,/)
9999  WRITE (3,2000)
2000  FORMAT('0',////)
      CLOSE(UNIT=1)
      GOTO 1
1999  CONTINUE
3000  STOP
      END
```

Anhang B2

Die Prüfgröße $\hat{t}_a$ für den Vergleich von zwei Achsenabschnitten a_1 und a_2 mit Hilfe des t-Testes errechnet sich nach

$$\hat{t}_a = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{\left[\frac{n_1+n_2}{n_1 \cdot n_2}\right] \cdot \left[\frac{(n_1 - 1)\cdot s_{a1}^2 + (n_2 - 1)\cdot s_{a2}^2}{n_1 + n_2 - 2}\right]}} \qquad \text{(B2.1)}$$

Da die Stichprobenumfänge und die Standardabweichungen der Achsenabschnitte gleich sind ($n_1=n_2=n$, $s_{a1}=s_{a2}=s_a$), vefeinfacht sich Gl. B2.1 zu B2.2

$$\hat{t}_a = \frac{|a_1 - a_2|}{s_a \cdot \sqrt{\frac{2}{n}}} \qquad \text{(B2.2)}$$

mit

$$s_a = s \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x - \bar{x})^2}} \qquad \text{(B2.3)}$$

und

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{n - 2}} \qquad \text{(B2.4)}$$

mit
- s : Reststreuung der Anpassung
- x : Temperaturen in ^{o}C
- $\bar{y}$: gemessene Fallzeiten
- $\hat{y}$: Regressionswerte Fallzeiten

Analog zur obigen Rechenvorschrift werden die t-Werte für den Vergleich zweier Steigungen von Geraden durchgeführt. Man erhält

$$\hat{t}_\beta = \frac{|\beta_1 - \beta_2|}{s \cdot \sqrt{2} / \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}} \qquad \text{(B2.5)}$$

Anhang B3

Fehlerrechnung für die Dichte- und Viskositätsberechnung

Der Schätzwert der Standardabweichung für die nach Gl. 3.1 berechnete Dichte

$$f = \rho_x = \frac{t_2 K_{K2} \rho_{K2} - t_1 K_{K1} \rho_{K1}}{t_2 K_{K2} - t_1 K_{K1}} \qquad (3.1)$$

beträgt nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$s_\rho = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial t_1}\right)^2 \cdot s_{t_1}^2}_{I} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial t_2}\right)^2 \cdot s_{t_2}^2}_{J} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial K_{K2}}\right)^2 \cdot s_{K2}}_{K} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial K_{K1}}\right)^2 \cdot s_{K1}^2}_{L}} \qquad (B3.1)$$

(B3.2)

$$s_\rho = \sqrt{\left(\frac{-K_{K1}\rho_{K1} \cdot A + K_{K1} \cdot B}{A}\right)^2 \cdot s_{t_1}^2 + \left(\frac{-K_{K2} \cdot B + K_{K2}\rho_{K2} \cdot A}{A^2}\right)^2 \cdot s_{t_2}^2 + \left(\frac{t_2 \rho_{K2}\, A - t_2 \cdot B}{A^2}\right)^2 \cdot s_{K2}^2 + \left(\frac{t_1 \cdot B - t_1 \rho_{K1} \cdot A}{A^2}\right)^2 \cdot s_{K1}^2}$$

mit $A = t_2 K_{K2} - t_1 K_{K1}$, $B = t_2 K_{K2} \rho_{K2} - t_1 K_{K1} \rho_{K1}$

(ρ_{K1}, ρ_{K2} werden als fehlerfrei angenommen)

Für das Beispiel CCl_4 ergeben sich für die Quadrate der partiellen Ableitungen die Zahlenwerte

$I = 8.70 \cdot 10^{-4}$, $J = 7.34 \cdot 10^{-4}$ $g^2/cm^6 s^2$

$K = 6.214 \cdot 10^{4}$, $L = 2.853 \cdot 10^{4}$ $g^2/cm^{10} s^4$.

Ausgehend von Gl. 2.11 für die Bestimmung der Viskosität läßt sich der Schätzwert der Standardabweichung für die berechnete Viskosität nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmen zu (i-te Kugel):

$$s_\eta = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial t_i}\right)^2 \cdot s_{ti}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial K_{Ki}}\right)^2 \cdot s_{Ki}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \Delta\rho_i}\right)^2 \cdot s_{\Delta\rho_i}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)^2 \cdot s_\alpha^2} \qquad \text{(B3.3)}$$

M N O,P Q

mit $f = \eta = K_{Ki} t_i (\rho_{Ki} - \rho) \cos\alpha$ (2.11)

und $\Delta\rho_i = \rho \quad \rho$ (ρ: berechnete Dichte)

Daraus folgt :

$$s_\eta^2 = (K_{Ki}\Delta\rho_i \cos\alpha)^2 \cdot s_{ti}^2 + (t_i \Delta\rho_i \cos\alpha)^2 \cdot s_{Ki}^2 + (t_i K_{Ki} \cos\alpha)^2 \cdot s_{\rho_{Ki}}^2 + (t_i K_{Ki} \cos\alpha)^2 \cdot s_\rho^2 + (t_i K_{Ki} \Delta\rho_i \sin\alpha)^2 \cdot s_{\cos\alpha}^2 \qquad \text{(B3.4)}$$

Unter der Annahme, daß $s_{\rho_{Ki}} = 0$ ist, ergaben sich für die Quadrate der partiellen Ableitungen für das Beispiel CCl_4 die Zahlenwerte

$M = 1.44 \cdot 10^{-4}\ g^2/cm^2 s^4$ $\quad N = 5.5941 \cdot 10^3\ s^2 g^2/cm^6$

$O = 0.9140\ cm^4/s^2$ $\quad P = 0.9140\ cm^4/s^2$

$Q = 2.4604\ g^2/cm^2 s^2$.

Anhang C1

	Cyclopentanon	Benzol-d6		Molverhältnis
A1	7.477 g	7.493 g		o.5o : o.5o
A2	12.6o1 g	6.323 g		o.67 : o.33
A3	13.93o g	1.545 g		o.9o : o.1o
			Nitrobenzol	
B1	4.73o g	4.7o5 g	8.8o9 g	o.3o6:o.3o5:o.389
			Phenol	
C1	6.744 g	6.45o g	5.8o5 g	o.367:o.351:o.282

Einwaagen der in dieser Arbeit gemessenen Proben

Anhang C2 Ergebnisse der Relaxationszeitmessungen

Substanz (Linie)	ϑ [°C]	Relaxationszeiten T_{1gem}[s]	T_{1DD}[s]	T_{1SR}[s]
A1 (1)	-59.5	19.24	21.1 ± 2.16	221.5
	-39.9	36.1	46.6 ± 5.12	162.4
	-20.6	54.1	82.5 ± 8.88	159.5
	0.8	47.9	94.3 ± 9.74	97.4
	9.7	55.8	152.4 ± 16.43	87.7
	19.3	51.3	202.8 ± 21.6	68.7
	29.9	47.9	225.1 ± 24.5	60.9
	40.0	49.3	220.2 ± 25.5	63.5
	49.7	49.7	278.9 ± 29.0	60.5
	79.6	32.1	328.9 ± 49.4	35.6
	91.0	28.4	416.2 ± 50.6	30.5
A2 (1)	-39.4	31.7	39.3 ± 4.1	163.2
	-27.9	39.5	50.6 ± 5.2	179.7
	-15.8	45.7	68.4 ± 7.6	137.7
	- 0.8	44.2	101.8 ± 10.4	78.1
	20.1	54.2	157.5 ± 16.2	82.6
	35.3	50.2	173.6 ± 17.9	70.6
	56.4	41.7	152.9 ± 24.4	53.3
	56.7	42.9	206.3 ± 26.8	54.2
	79.5	34.1	300.6 ± 32.0	38.5
	80.7	34.6	379.9 ± 39.9	38.1
A3 (1)	-40.3	30.4	33.2 ± 3.4	361.6
	-28.5	35.6	47.9 ± 4.9	138.9
	-14.5	43.4	62.3 ± 6.5	143.3
	0.8	48.0	94.5 ± 9.9	97.3
	19.8	52.9	122.2 ± 13.1	93.3
	34.8	49.6	134.1 ± 14.5	78.7
	56.0	48.4	217.1 ± 22.1	62.3
	80.7	34.6	379.9 ± 39.9	38.1

Fortsetzung : Meßergebnisse Relaxationszeiten

Substanz	ϑ[°C]	$T_{1gem} = T_{1DD}$[s] Linie 2	Linie 3
A1	-39.9	3.4	3.9
	-20.6	6.5	6.3
	0.8	9.1	9.4
	9.7	11.1	10.3
	19.3	14.7	14.4
	29.9	10.6	10.6
	40.0	16.4	15.9
	49.7	18.3	18.4
	71.0	21.3	18.9
	79.6	22.3	21.1
	91.0	25.8	26.0
A2	-39.4	3.6	3.7
	-27.9	5.0	5.3
	-15.8	6.6	6.4
	- 0.8	8.5	9.8
	20.1	12.7	12.8
	35.3	15.0	16.0
	56.7	14.9	17.8
	79.5	25.9	29.5
A3	-40.3	3.8	3.9
	-28.5	4.2	4.6
	-14.5	6.1	5.7
	0.8	8.8	8.6
	19.8	12.7	11.6
	34.8	15.0	13.3
	56.0	20.5	16.7
	80.7	24.6	23.7

Fortsetzung : Meßergebnisse Relaxationszeiten

Substanz	ϑ [°C]	$T_{1gem} = T_{1DD}$ [s] Linie 2	Linie 3
B1	-20.8	4.5	5.1
	-10.5	5.9	6.3
	0.8	8.5	8.0
	24.9	11.6	11.6
	39.2	13.6	13.8
	39.2	12.5	13.1
	71.3	19.3	18.5
	90.3	25.5	23.0
C1	-31.8	1.03	1.24
	-21.3	1.59	1.95
	-10.2	2.1	2.9
	1.1	3.4	4.9
	16.3	3.7	5.3
	24.9	5.6	6.8
	39.3	7.2	7.2
	39.3	7.7	8.9
	54.5	9.6	11.7
	54.5	10.1	11.4
	70.8	10.5	13.0
	90.1	17.8	19.1

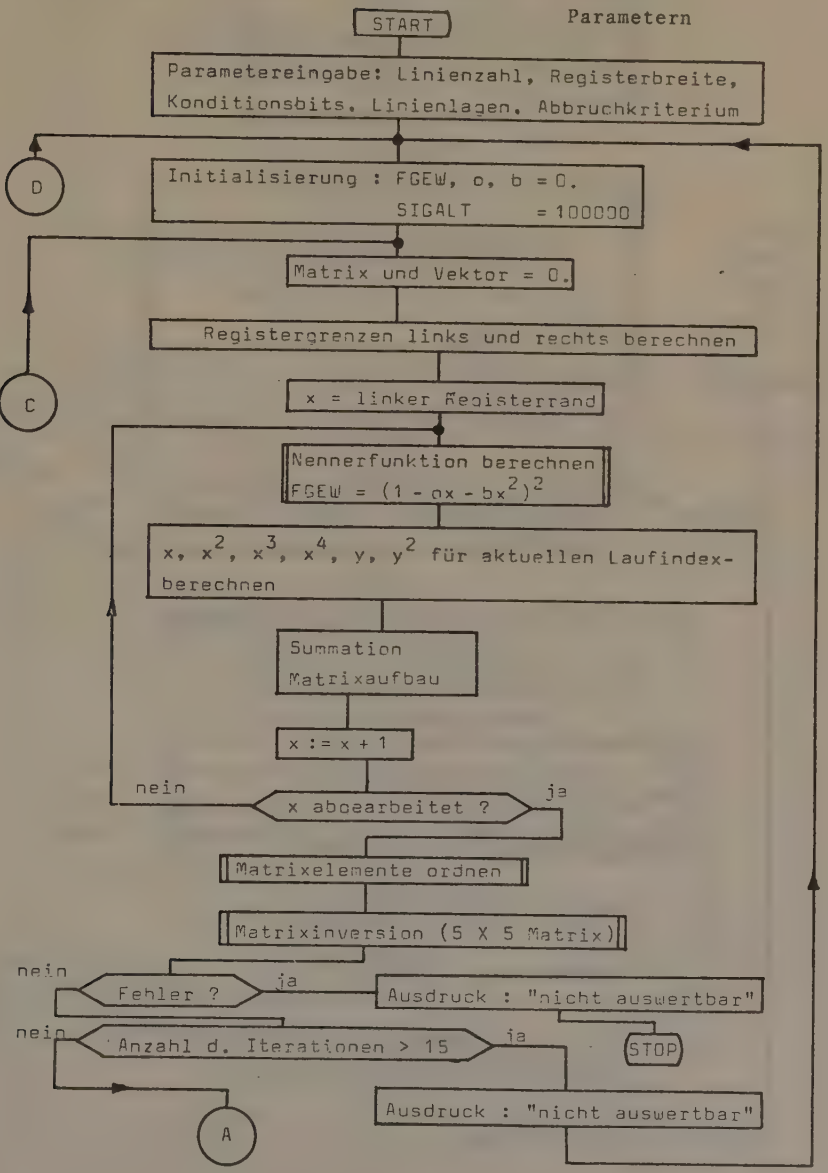
Fortsetzung : Meßergebnisse Relaxationszeiten

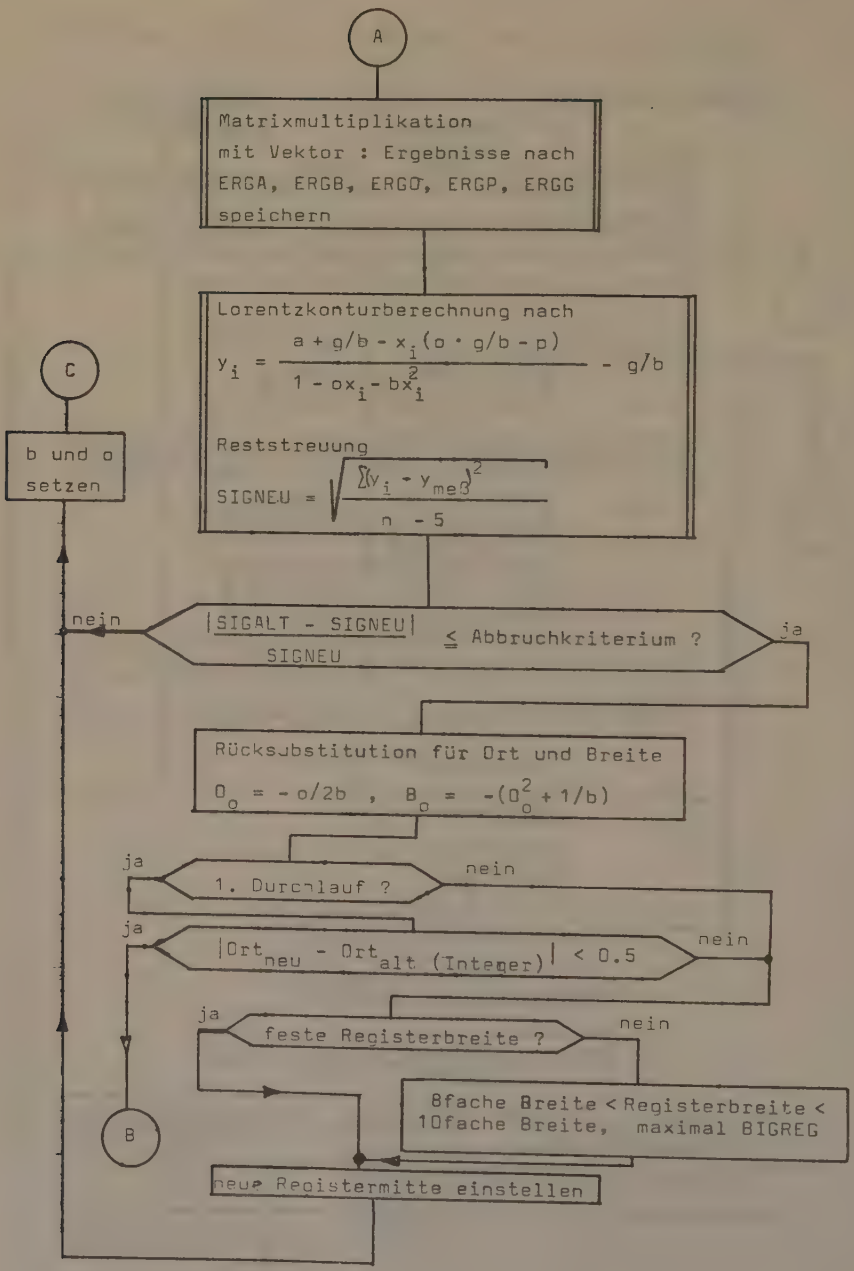
Substanz Linie 1	ϑ[°C]	Relaxationszeiten T_{1gem}[s]	T_{1DD}[s]	T_{1SR}[s]
B1	-20.8	52.01	72.1 ± 5.3	347.1
	-10.5	50.6	76.9 ± 8.5	147.7
	0.8	40.6	89.6 ± 11.0	74.3
	24.9	52.3	152.7 ± 16.9	79.5
	39.2	49.6	218.4 ± 26.1	49.9
	71.3	47.8	290.1 ± 30.7	57.2
	90.3	36.4	304.5 ± 34.4	55.9
C1	-31.8	9.1	9.1 ± 0.9	---
	-21.3	17.3	18.0 ± 1.8	419.4
	-10.2	23.6	30.6 ± 3.1	103.4
	1.1	34.0	44.6 ± 4.6	142.7
	15.3	42.2	65.6 ± 6.8	119.6
	39.9	52.3	103.8 ± 10.5	105.5
	54.5	51.1	141.7 ± 14.5	79.9
	54.1	51.1	148.1 ± 15.2	78.0
	70.8	50.6	190.9 ± 19.3	68.7
	90.1	47.8	338.5 ± 35.9	55.7

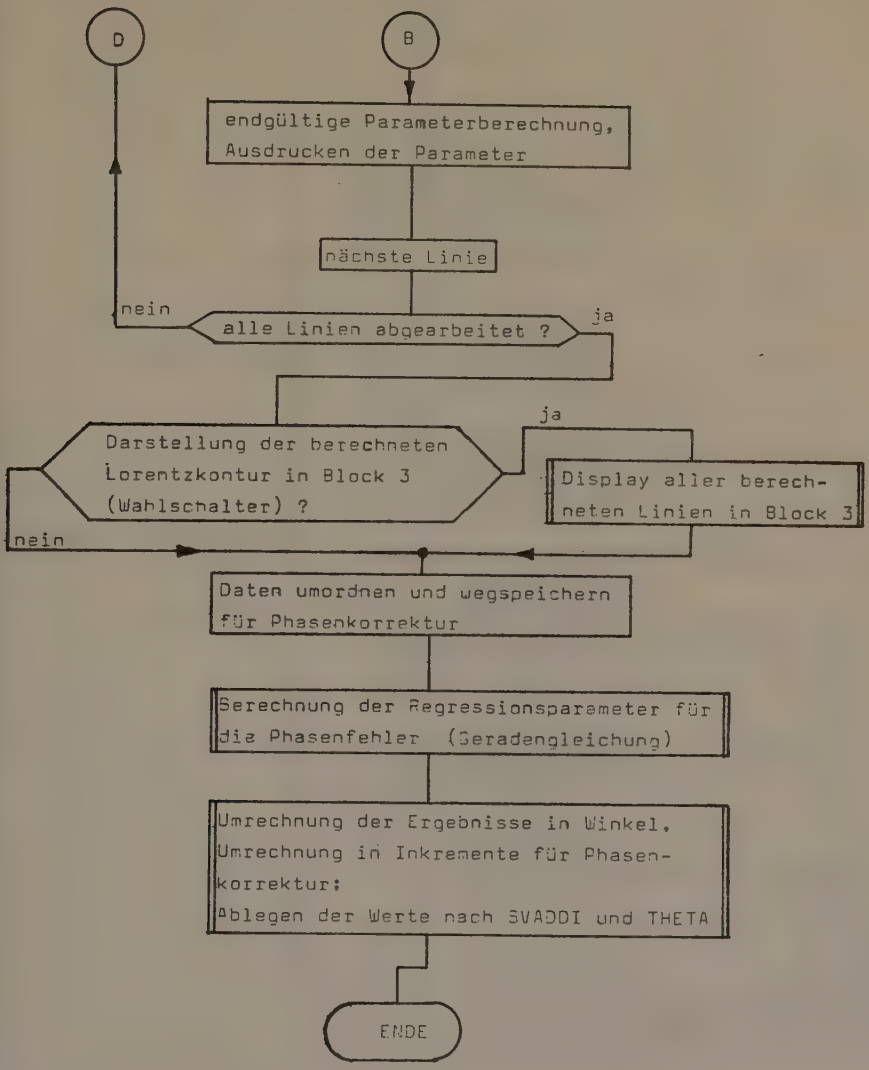
Anhang C3

Flußschema "LOR1"

Berechnung von Lorentzlinien-Parametern




A
Matrixmultiplikation mit Vektor : Ergebnisse nach ERGA, ERGB, ERGO, ERGP, ERGG speichern
Lorentzkonturberechnung nach
$y_i = \frac{a + g/b - x_i(o \cdot g/b - p)}{1 - ox_i - bx_i^2} - g/b$
Reststreuung
$SIGNEU = \sqrt{\frac{\sum(y_i - y_{mess})^2}{n - 5}}$
C
b und o setzen
nein
$\frac{|SIGALT - SIGNEU|}{SIGNEU} \leq$ Abbruchkriterium ?
ja
Rücksubstitution für Ort und Breite
$O_o = -o/2b$, $B_o = -(O_o^2 + 1/b)$
ja
1. Durchlauf ?
nein
ja
$|Ort_{neu} - Ort_{alt\ (Integer)}| < 0.5$
nein
ja
feste Registerbreite ?
nein
B
8fache Breite < Registerbreite < 10fache Breite, maximal BIGREG
neue Registermitte einstellen


D
B
endgültige Parameterberechnung, Ausdrucken der Parameter
nächste Linie
nein
alle Linien abgearbeitet ?
ja
ja
Darstellung der berechneten Lorentzkontur in Block 3 (Wahlschalter) ?
Display aller berechneten Linien in Block 3
nein
Daten umordnen und wegspeichern für Phasenkorrektur
Berechnung der Regressionsparameter für die Phasenfehler (Geradengleichung)
Umrechnung der Ergebnisse in Winkel.
Umrechnung in Inkremente für Phasenkorrektur:
Ablegen der Werte nach SVADDI und THETA
ENDE

```
LINIENZAHL : 7
REGISTERBREITE : 3
 REGISTER (WAR.=1,FIX=0 ) : 1
DISPLAY IN BLOCK 3 (0=NEIN,1=JA)? 0
 LINIENORT : 657
: 1033
: 1912
: 2281
: 2850
: 2927
: 3387
 ABBRUCH :  0.01
 NORFAC :  100000
   ORT        AMPLIT.    BREITE      INTENS.     PHASE     BASIS     SIGMA     REGER.
6.571518E2  2.7637E6  1.211E0   3.3488E6   -5.31E-1  -3.31E-1   2.04E6       9
1.033438E3  2.6387E6  1.264E0   3.3356E6   -5.37E-1  1.3080E0   2.27E6       9
1.913002E3  2.3929E6  1.246E0   2.9835E6   -6.48E-1  -1.59E-1   1.77E6       9
2.281325E3  3.7124E6  1.249E0   4.6385E6   -6.90E-1  5.919E-2   2.73E6       9
2.850814E3  3.2070E6  1.239E0   3.9749E6   -7.47E-1  -1.77E-1   2.32E6       9
2.927125E3  2.4628E6  1.253E0   3.0882E6   -7.66E-1  5.247E-1   1.83E6       9
3.387362E3  2.1981E6  1.190E0   2.6165E6   -6.81E-1  2.326E-1   1.62E6       9

  -32.111   -32.541   -40.449   -43.672   -48.394   -50.036   -42.949  (Phasenfehler in grd)

   -6.1239E-3  -28.286        (Parameter A und B der Korrekturrechnung)
```

Sitzungsprotokoll Programm LOR1 : 7 Linien des 7-Komponenten-Testgemisches

LEBENSLAUF

25. 10. 1952	geboren in Düsseldorf als Sohn des Elektromonteurs Horst Fröhlich und seiner Ehefrau Elise
1959 - 1963	Besuch der Käthe-Kollwitz Gemeinschaftsschule in Düsseldorf
1963 - 1971	Besuch des math.-naturw. Lessing-Gymnasiums in Düsseldorf
WS 1971/72	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
WS 1974/75	Absolvierung der Diplomvorprüfung
31. 5. 1977	Abschluß der Diplomhauptprüfung am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum
1. 7. 1977	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum
21. 4. 1978	Heirat mit Ursula Fröhlich, geb. Mock
20. 2. 1981	Geburt des Sohnes Dennis-Marcel